

THESES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard DUPRÉ

1974

PREMIÈRE THÈSE :

Contribution à l'étude de la nitruration
et de la réaction avec l'air du magnésium massif

DEUXIÈME THÈSE :

Nitruration du titane et de ses alliages

Soutenues publiquement le

18 JAN. 1974

1974 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury.

Président : M. J. AUBRY

Invité : M. J. BARDOLLE

Examineurs : MM. B. ROQUES

R. STREIFF

THESES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard DUPRÉ

PREMIÈRE THÈSE :

**Contribution à l'étude de la nitruration
et de la réaction avec l'air du magnésium massif**

DEUXIÈME THÈSE :

Nitruration du titane et de ses alliages

18 JAN. 1974

Soutenues publiquement le

1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

Président : M. J. AUBRY

Invité : M. J. BARDOLLE

Examineurs : MM. B. ROQUES

R. STREIFF

THE UNIVERSITY OF LEEDEN

THESE

DE

LEEDEN

1870-1871

DE

DE

DE

DE

DE



DE

DE

DE

DE

DE

DE

DE

DE

DE

DE

DE

A Monsieur le Doyen J. AUBRY

A Monsieur R. STREIFF

A la mémoire de mon père

A ma mère

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la FACULTE des SCIENCES de NANCY. Il nous est particulièrement agréable de l'assurer de notre reconnaissance pour les encouragements et conseils qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer.

Nous sommes heureux d'adresser nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur J. BARDOLLE, qui nous parraine auprès du CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE, pour l'honneur qu'il nous a fait de s'intéresser à nos recherches et de juger notre travail.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur R. STREIFF. Nous avons toujours pu apprécier en lui le guide qui a suivi nos recherches avec une attention constante et l'homme qui nous a si souvent prodigué ses conseils avisés et amicaux.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le Professeur B. ROQUES qui nous a si aimablement accueilli dans son laboratoire. Nous le remercions pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté à notre égard.

Nous remercions Monsieur A. KOHLER pour le dévouement avec lequel il a effectué les examens au microscope à balayage.

Nos remerciements s'adressent également à tous les collaborateurs qui ont participé à la présentation de ce mémoire et tout particulièrement à Mademoiselle F. BLANCHAREL qui s'est chargée de la dactylographie.

Nous tenons enfin à exprimer notre vive sympathie à tous nos collègues de laboratoire pour le soutien et l'amitié qu'ils nous ont toujours témoignés.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
METHODES D'ETUDES	3
1 - APPAREILLAGE DE THERMOGRAVIMETRIE	3
2 - PRODUITS UTILISES	3
2.1 - Magnésium	3
2.2 - Azote	5
2.3 - Oxygène et mélanges oxygène - azote	5
3 - CONDUITE DES ESSAIS CINETIQUES	6
3.1 - Polissage mécanique	6
3.2 - Traitement thermique	7
4 - DETERMINATION DE LA QUANTITE D'AZOTE FIXE	8
4.1 - Dosage chimique	8
4.2 - Analyse par observation directe des réactions nucléaires	9
5 - EXAMEN DES ECHANTILLONS	11
LA NITRURATION	13
1 - INTRODUCTION	13
2 - INFLUENCE DE LA PURETE DE L'AZOTE	16
2.1 - Action de l'azote commercial : régime dynamique	16
2.2 - Action de l'azote commercial : régime statique	24
2.3 - Action de l'azote chimique	28
2.4 - Conclusion	30

3 - INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE	32
3.1 - Nitruration après polissage mécanique	33
3.2 - Nitruration après traitement thermique	38
3.3 - Conclusion	40
4 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION MAGNESIUM - AZOTE	41
4.1 - Influence de la température	42
4.2 - Aspect des échantillons	49
4.3 - Influence de la pression	50
5 - PROCESSUS ET MECANISMES DE LA NITRURATION	53
5.1 - Analyse des isothermes	53
5.1.1 - <i>Domaine de température 535-635°C</i>	53
5.1.2 - <i>Domaine de température 385-485°C</i>	61
5.2 - Mécanismes réactionnels	63
5.2.1 - <i>Domaine de température 385-485°C</i>	64
5.2.2 - <i>Domaine de température 535-635°C</i>	66
a. Variation de la surface réactionnelle	66
b. Processus fondamentaux de la nitruration	70
6 - ETUDE MORPHOLOGIQUE	76
7 - CONCLUSION	78
 LA REACTION AVEC L'AIR	 79
1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	79
2 - ETUDES PRELIMINAIRES	80
2.1 - Oxydation par l'oxygène pur	81
2.2 - Oxydation du nitrure de magnésium	83
2.3 - Influence du traitement de surface sur la réaction air - magnésium	89
2.4 - Etude de l'oxyde noir	94
2.4.1 - <i>Etude radiocristallographique</i>	95
2.4.2 - <i>Analyse par observation directe des réactions nucléaires</i>	96
3 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION AIR - MAGNESIUM	100
3.1 - Résultats expérimentaux	100
3.1.1 - <i>Allure des isothermes</i>	100
3.1.2 - <i>Influence de la composition des mélanges oxygène - azote</i>	102
3.1.3 - <i>Etude des produits</i>	105
a. Nature des produits	105
b. Etude morphologique	106
c. Proportions de nitrure et d'oxyde	109

3.2 - Influence de la présence de traces d'eau	110
3.3 - Mécanisme de la réaction air-magnésium	117
3.3.1 - <i>Première période</i>	118
3.3.2 - <i>Deuxième période</i>	121
4 - CONCLUSION	122
CONCLUSION	125
BIBLIOGRAPHIE	
PLANCHES	

INTRODUCTION

Les réactions métal-gaz, en particulier les oxydations des métaux, ont donné lieu à quantité d'études. Les résultats ont permis de mettre en évidence plusieurs lois cinétiques (1) qui ont fait l'objet de nombreux essais d'interprétation théorique. Cependant, en raison de la diversité des conditions expérimentales, les constatations faites par plusieurs auteurs à propos de la même réaction sont souvent différentes. Ceci explique que les mécanismes de certaines réactions métal-gaz ne soient pas convenablement élucidés même lorsque les travaux s'y rapportant sont abondants.

Par exemple, si les résultats relatifs à l'oxydation du magnésium sont nombreux et concordants, en ce qui concerne la nitruration de ce métal, les conclusions des différents auteurs sont par contre assez contradictoires. De plus, aucune étude systématique de cette dernière réaction n'a été effectuée. C'est pourquoi, dans le cadre de l'étude des réactions métal-gaz, il a paru intéressant d'entreprendre une étude détaillée de la cinétique de nitruration du magnésium massif.

L'examen préalable de l'influence de la pureté du gaz et du mode de préparation de surface du métal a montré que, comme dans le cas du calcium (2), ces facteurs jouent un rôle important sur la

cinétique réactionnelle. Les résultats obtenus au cours de ce travail préliminaire ont permis de fixer des conditions expérimentales plus favorables à une étude systématique de l'influence de la température et de la pression d'azote et ainsi de mieux comprendre les mécanismes de la nitruration du magnésium.

Pour des raisons pratiques évidentes, plusieurs études ont été faites sur l'action de l'air sur le magnésium. Mais nous avons cru utile de reprendre cette question en cherchant à préciser les mécanismes de la réaction en tenant compte des différentes possibilités : oxydation, nitruration et oxydation du nitrure.

Dans ce but, nous avons étudié le comportement du métal dans plusieurs mélanges azote-oxygène.

METHODES D'ETUDES

1 - APPAREILLAGE DE THERMOGRAVIMETRIE

La réaction est suivie à l'aide d'une microbalance à ressort de silice du type MAC BAIN (3).

La sensibilité du ressort est de 0,375 mm par milligramme, son allongement est détecté et enregistré en continu à l'aide d'un capteur de déplacement à photodiodes "Sefram-St-Gobain".

La sensibilité de la balance ainsi équipée est de 3.10^{-5} g pour une charge de 1500 mg, soit environ $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour nos échantillons dont la surface est voisine de 5 cm^2 .

2 - PRODUITS UTILISES

2.1 - Magnésium

La présence d'impuretés risquant de modifier l'aptitude réactionnelle du métal, nous utilisons du magnésium de haute pureté. Le métal, fourni par la "Société Générale du Magnésium", est préparé par réduction d'un mélange de giobertite et de dolomie par le ferrosilicium à

1500°C puis purifié par sublimation sous vide. Il renferme moins de 200 ppm d'impuretés dont la principale est le calcium (100 ppm).

Après sublimation, le magnésium se présente sous forme de condensats agglomérés qu'il est impossible d'usiner. Il doit être refondu avant utilisation. Les échantillons utilisés pour nos essais proviennent soit de métal refondu par nos soins, soit de métal refondu d'origine commerciale.

Le protocole de fusion que nous avons adopté est le suivant :

Le magnésium, décapé chimiquement par une solution à 10 % en volume d'acide nitrique dans l'alcool, est placé dans un creuset en graphite soigneusement poli intérieurement. Le polissage du creuset est nécessaire pour empêcher l'adhérence du lingot au graphite après la fusion. Le creuset, fermé par un couvercle percé seulement d'un trou de 0,5 mm de diamètre afin de limiter la perte de magnésium par sublimation, est maintenu 2 heures à 800°C en atmosphère d'argon sous une pression de 5 à 6 kgf/cm². La fusion est effectuée sous pression d'argon afin d'éviter à la fois l'oxydation et une sublimation trop importante.

L'examen métallographique montre que le métal ainsi refondu est exempt de défauts ou d'inclusion d'oxyde.

Après fusion, le lingot est débité en parallélépipèdes à partir desquels sont tournés des échantillons cylindriques d'environ 27 mm de longueur et 4,5 mm de diamètre.

Le magnésium refondu industriellement, gracieusement fourni par la "Société TREFIMETAUX", se présente sous forme de tôles laminées de 2 mm d'épaisseur. Les échantillons y sont découpés en plaquettes rectangulaires de 2 x 1 cm environ.

2.2 - Azote

L'azote provient soit de la distillation de l'air liquide, soit soit de la décomposition thermique de l'azoture de sodium.

L'azote commercial de pureté 99,998 % est purifié par passage sur la tournure de cuivre à 500°C, et desséché par passage sur du perchlorate de magnésium, de l'anhydride phosphorique et dans un piège cryogénique à mélange acétone - glace carbonique.

Pour les essais en régime dynamique, le débit est maintenu à 2 l/h.

L'azote chimique est obtenu par décomposition thermique d'azoture de sodium. Celui-ci est emmagasiné à l'intérieur d'un tube de pyrex, relié aux ballons de stockage par un piège contenant de la laine de quartz qui arrête les vapeurs de sodium. L'azoture de sodium est soigneusement desséché par passage à l'étuve puis chauffage sous vide à l'intérieur même du tube de décomposition.

La décomposition est amorcée par chauffage au bec Bunsen. Elle débute vers 275°C.

Toute purification de l'azote ainsi obtenu est superflue.

2.3 - Oxygène - mélanges oxygène - azote

L'oxygène provient de la distillation de l'air liquide. Sa pureté est de 99,995 %.

Les mélanges proviennent de bouteilles du commerce dans lesquelles de l'oxygène de pureté 99,995 % et de l'azote de pureté 99,998 % sont mélangés en diverses proportions.

L'oxygène et les mélanges oxygène - azote sont desséchés comme l'azote commercial.

3 - CONDUITE DES ESSAIS CINETIQUES

L'influence du traitement de surface sur la réaction est étudiée par comparaison de la nitruration d'échantillons polis mécaniquement (émeri, carbure de silicium, pâte de diamant), et d'échantillons ayant subi un traitement thermique de recuit sous vide avec sublimation de métal.

Les résultats obtenus sur des échantillons polis mécaniquement ayant montré la grande influence d'un film de préoxydation protecteur, nous avons exclu le polissage chimique qui s'accompagne de la formation d'une couche d'oxyde importante (4) et rendrait donc le magnésium encore moins réactif.

3.1 - Polissage mécanique

Les échantillons sont préparés un à un avant chaque expérience afin de présenter à chaque fois une surface fraîchement dénudée. En effet, même conservé en dessiccateur, le magnésium perd légèrement son éclat après quelques jours.

- Emeri

Les cylindres sont polis à l'air successivement au papier émeri n° 1, 0 et 00. Le polissage en atmosphère inerte n'a pas été retenu car les traces d'impuretés résiduelles des gaz inertes utilisables font que le traitement n'est pas amélioré dans ces conditions de travail (2).

- Carbure de silicium

Les faces et les côtés des plaquettes subissent un polissage sous eau au papier abrasif à base de carbure de silicium n° 600. Les échantillons sont ensuite lavés aux ultra-sons et à l'alcool, puis séchés dans un courant d'air chaud.

L'alcool a été utilisé comme liquide de rinçage de préférence à d'autres dégraissants courants (benzène, tetrachlorure de carbone) qui ternissent légèrement le métal.

- Diamant

Après polissage au carbure de silicium, les plaquettes sont polies sous alcool à la pâte de diamant de granulométries successives 15 μ , 5 μ et 2 μ . Elles sont lavées aux ultra-sons et à l'alcool à chaque changement de grains de polissage et séchées à l'air chaud.

L'examen optique montre une surface plus homogène et plus brillante qu'après polissage au carbure de silicium.

Après polissage mécanique, les échantillons sont mis en place dans la thermobalance où ils sont dégazés à environ 100°C sous une pression de 10^{-5} Torr environ. Ils sont ensuite portés à la température de l'expérience par mise en place rapide du four préchauffé. Le gaz est admis dans le tube réactionnel simultanément à la montée en température. L'équilibre thermique s'établit en moins de 5 minutes.

3.2 - Traitement thermique

Ce traitement consiste à provoquer la destruction du film de préoxydation par un recuit sous vide ou sous gaz inerte avec évaporation du métal. GREGG (5), GOUDA (6) et BELIN (7) ont déjà utilisé ce procédé sur le magnésium, mais la quantité évaporée n'était pas mesu-

rée. Nous avons déterminé les conditions permettant de fixer de façon précise la masse de métal évaporée et par conséquent d'assurer une reproductibilité satisfaisante à la rupture du film.

Après polissage à la pâte diamantée, les échantillons sont degazés sous vide à environ 100°C à l'intérieur de la thermobalance. La température est ensuite élevée en moins de 10 minutes jusqu'à 520 - 530°C ; la pression est toujours maintenue inférieure à 10^{-4} Torr. L'évaporation démarre en moins d'une heure. La vitesse de perte de masse est toujours contrôlable. La quantité de métal évaporé avant l'envoi du gaz est fixée à 10 mg, ce qui correspond à une épaisseur d'environ 10 μ .

Pour les essais de nitruration au-dessous de 535°C, la température est stabilisée à la valeur désirée avant l'entrée d'azote. Pour les essais au-dessus de 535°C, la température est réglée environ 5 minutes après l'admission du gaz.

4 - DETERMINATION DE LA QUANTITE D'AZOTE FIXE

La thermogravimétrie ne donne que l'indication de la prise de masse globale de l'échantillon. Pour les réactions au cours desquelles il se forme simultanément de l'oxyde et du nitrure et lorsque la nitruration est compliquée de la sublimation du métal, il est important de connaître la masse d'azote fixé. Nous avons déterminé cette quantité soit par dosage chimique de type KJEDAHN, soit par dosage par observation directe des réactions nucléaires.

4.1 - Dosage chimique

Le nitrure, sur le support métallique, est hydrolysé. L'ammoniac dégagé est ensuite entraîné à la vapeur en présence d'une base

forte (NaOH 6N). Il est recueilli dans un excès d'acide sulfurique et titré en retour par de la soude en présence de rouge de méthyle.

Cette méthode de dosage est très sensible ; il est possible de déceler des masses d'azote inférieures au dixième de milligramme.

Le risque d'un entraînement vésiculaire de soude est exclu. En effet, après des essais à blanc sur des échantillons de magnésium non nitrurés, aucune neutralisation de l'acide sulfurique n'a été observée.

Après hydrolyse, l'aspect des échantillons métalliques débarrassés de la couche de nitrure indique de quelle façon s'est produite l'attaque par l'azote.

4.2 - Analyse par observation directe des réactions nucléaires

Ce travail a été effectué par Monsieur G. BERANGER que nous tenons à remercier de sa coopération. Les explications sommaires concernant cette méthode d'analyse proviennent d'une de ses publications (8) et des renseignements complémentaires qu'il nous a fournis.

Principe de la méthode

L'analyse par observation des réactions nucléaires est fondée sur l'enregistrement et l'interprétation des spectres d'énergie des particules émises au cours des réactions nucléaires provoquées par le bombardement de la cible à étudier par un faisceau de deutons ou de protons. Cette méthode a été plus particulièrement appliquée pour doser l'oxygène, l'azote et le carbone. Elle est également applicable à de nombreux autres éléments comme le soufre, le fluor, le silicium, le deutérium.

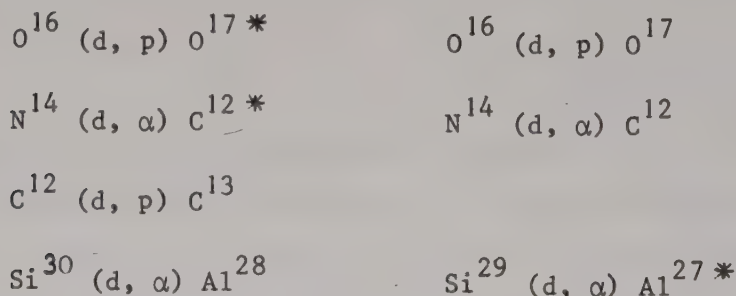
L'énergie des particules détectées est spécifique du noyau bombardé, ce qui permet de déterminer la nature des éléments présents au voisinage de la surface de l'échantillon sur une profondeur de 2 à 3 microns, de les localiser en profondeur par rapport à cette surface et, par comparaison avec des étalons, de les doser quantitativement.

Le passage du spectre expérimental à la courbe de concentration se fait par une opération mathématique assez délicate tenant compte en particulier de la résolution de l'appareillage et des fluctuations statistiques de la perte d'énergie des particules lors de la traversée des matériaux.

Dispositif expérimental

Les spectres d'énergie sont enregistrés à l'aide d'un détecteur à semi-conducteur et d'un amplificateur Ortec couplés à un analyseur Intertechnique à 400 canaux. Chaque canal correspond à 22,9 keV.

L'oxygène, l'azote, le carbone et le silicium sont analysés à l'aide des réactions suivantes :



L'analyse quantitative n'a porté que sur l'azote. L'échantillon référence est une cible mince de nitrure de tantale obtenu par pulvérisation cathodique et dont la teneur est $1,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et l'épaisseur 1400 Å. L'énergie de bombardement des deutons incidents est de

1200 keV.

Pour l'analyse qualitative de l'oxygène, la réaction nucléaire utilisée est la réaction $O^{16} (d, p) O^{17*}$. Une énergie de bombardement de 900 keV, qui paraît la plus appropriée à partir de la courbe de variation de la section efficace, a été choisie.

5 - EXAMEN DES ÉCHANTILLONS

L'hydrolyse rapide du nitrure de magnésium ne permet pas l'observation au microscope optique des échantillons nitrurés. Cette observation reste très délicate pour des plaquettes de magnésium ayant réagi avec l'air ou les mélanges azote-oxygène.

La morphologie des produits est cependant précisée par examen au microscope électronique à balayage, CAMECA type MEB 07. Dans ce cas, la détérioration des produits est négligeable puisque, entre la sortie de la thermobalance et la mise en place sous vide (10^{-6} Torr) dans la chambre porte-objet du microscope, les échantillons ne se trouvent que quelques secondes au contact de l'air ambiant.

LA NITRURATION

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Si les travaux sur la cinétique d'oxydation du magnésium (5, 6, 9-13) sont nombreux et leurs résultats assez concordants, par contre, la cinétique de nitruration de ce métal n'a été étudiée que plus tardivement et de manière beaucoup moins approfondie.

Le fait que pendant une longue période la nitruration du magnésium massif suscita peu d'intérêt est peut-être dû à une publication de MATIGNON et LASSIEUR (14) qui indiquait que ce métal ne réagissait avec l'azote qu'à des températures supérieures à son point de fusion. TEREM (15) ayant mis en évidence la formation de nitrure dès 460°C, d'autres auteurs se sont alors attachés à l'étude cinétique de la nitruration du magnésium massif. Cependant, les résultats mentionnés manquent d'unité et présentent certains points de désaccord.

La température minimale de nitruration n'est pas bien précisée. STHAPITANONDA (16) et CISMARU (17) localisent le seuil de nitruration aux environs de 300°C alors que BELIN (18) et BICKLEY (19) indiquent 400°C.

Dans certains cas, des perturbations sont observées au cours de la réaction. STHAPITANONDA (16) signale que l'évaporation du magnésium devient très importante au bout d'une heure de nitruration. Ce phénomène limite d'ailleurs à 500°C le domaine de température qu'il étudie. D'après BELIN (18, 20) le nitrure formé est friable et se détache du support après 5 heures de réaction. Par contre, CISMARU (17) et BICKLEY (19) prolongent sans inconvénient leurs expériences pendant plusieurs dizaines d'heures même à des températures voisines de 600°C.

L'examen de la bibliographie indique que les divergences des résultats proviennent des diversités des conditions expérimentales. En effet, les domaines de température étudiés sont généralement étroits et différents, les durées d'expériences variables et des modifications dans les méthodes de purification du gaz comme dans la préparation de surface des échantillons sont observées.

STHAPITANONDA (16) qui mène ses essais sous une pression d'azote égale à 100 Torr sur des échantillons abrasés à l'émeri, observe entre 300 et 400°C un régime parabolique et entre 400 et 500°C un régime linéaire précédant une sublimation importante du métal après environ une heure de réaction. L'énergie d'activation calculée est de 22 Kcal/mole pour le régime linéaire.

CISMARU (17) sur des échantillons abrasés à l'émeri et nitrurés à pression atmosphérique signale également l'existence de ces deux domaines de température correspondant à ces deux régimes cinétiques différents : parabolique entre 300 et 400°C, linéaire entre 400 et 500°C. Cependant, il ne signale pas le phénomène de sublimation du magnésium, même au-dessus de 500°C (13) pour des essais conduits pendant plusieurs dizaines d'heures. Au contraire, entre 500 et 580°C, la nitruration se développe suivant une loi parabolique. L'énergie d'acti-

vation calculée pour les trois régimes cinétiques différents est voisine de 39 Kcal/mole.

Les résultats de BICKLEY (19) sur des échantillons polis électrolytiquement et nitrurés sous une pression de 100 Torr d'azote soigneusement purifié, rejoignent ceux de STHAPITANONDA (16), c'est-à-dire croissance de la couche de nitrure à vitesse constante entre 400 et 500°C, mais ici le régime linéaire se poursuit pendant une trentaine d'heures avant que la sublimation ne se manifeste.

Pour des essais de nitruration à pression atmosphérique, BICKLEY (19), sur des échantillons abrasés ou polis électrolytiquement, mentionne une cinétique comparable à celle rencontrée par BELIN (18, 20) sur des échantillons ayant subi un traitement thermique de surface. Le mode de croissance du nitrure est totalement différent de celui signalé par les autres auteurs. Entre 480 et 600°C, la réaction commence par une période initiale accélérée avant d'atteindre un régime linéaire final. L'énergie d'activation correspondant au régime linéaire est égale à 23 Kcal/mole suivant BICKLEY et à 26 Kcal/mole suivant BELIN.

BELIN note qu'en présence d'azote, dès 300°C, et avant que la nitruration ne débute, il se produit une perte de masse due à l'évaporation du magnésium. BICKLEY observe également cette sublimation initiale, mais seulement aux températures voisines du point de fusion du métal.

Ainsi, les travaux entrepris jusqu'ici à propos de la nitruration du magnésium, tant par la diversité des conditions expérimentales que par le manque d'unité des résultats obtenus, sont loin d'être définitifs. D'autre part, l'influence de la pureté du gaz et celle du mode de préparation de surface des échantillons sur la cinétique de nitruration n'ont pas été suffisamment considérées. De plus, aucune étude complète en fonction de la température et de la pression d'azote à l'inté-

rieur d'un large domaine de température n'a été effectuée. En conséquence, il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude systématique de la nitruration du magnésium massif en tenant compte notamment de l'influence de la pureté de l'azote et de la préparation des échantillons.

2 - INFLUENCE DE LA PURETE DE L'AZOTE

L'influence de la pureté du gaz sur la cinétique de la réaction est étudiée en comparant les résultats obtenus par action soit de l'azote commercial, soit de l'azote chimique provenant de la décomposition thermique de l'azoture de sodium.

Tous les essais sont effectués sur des échantillons traités par polissage mécanique au papier abrasif à base d'émeri.

Le domaine de température étudié s'étend de 460 à 610°C.

2.1 - Action de l'azote commercial : régime dynamique

Les isothermes de gain de masse (figure 1) obtenues par action de l'azote commercial en régime de flux gazeux montrent que la réaction comprend plusieurs étapes cinétiques :

- Elle débute par une période au cours de laquelle la vitesse décroît en fonction du temps ;
- Au bout de quelques heures, elle présente généralement une accélération dont l'importance ne semble pas dépendre de la température ;

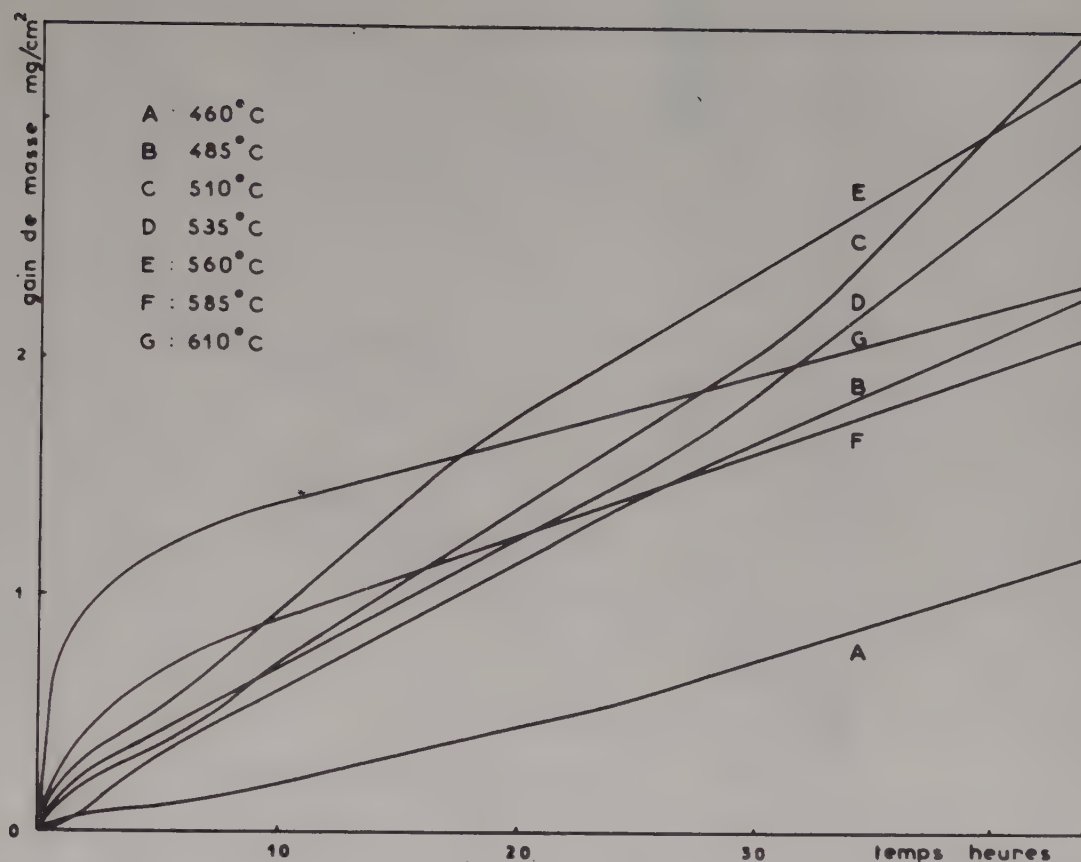


Figure 1 : Action de l'azote commercial : régime dynamique

- Elle se termine par un régime linéaire. Celui-ci présente parfois deux périodes successives de vitesses différentes.

Au cours de la période initiale (figure 2) la croissance de la couche peut assez bien être représentée par une loi parabolique (figure 3) du type :

$$\Delta m^2 = k_p t$$

Les valeurs des constantes de vitesse parabolique k_p , à une même température, sont voisines d'un essai à l'autre et leur valeur moyenne croît régulièrement avec la température (tableau I).

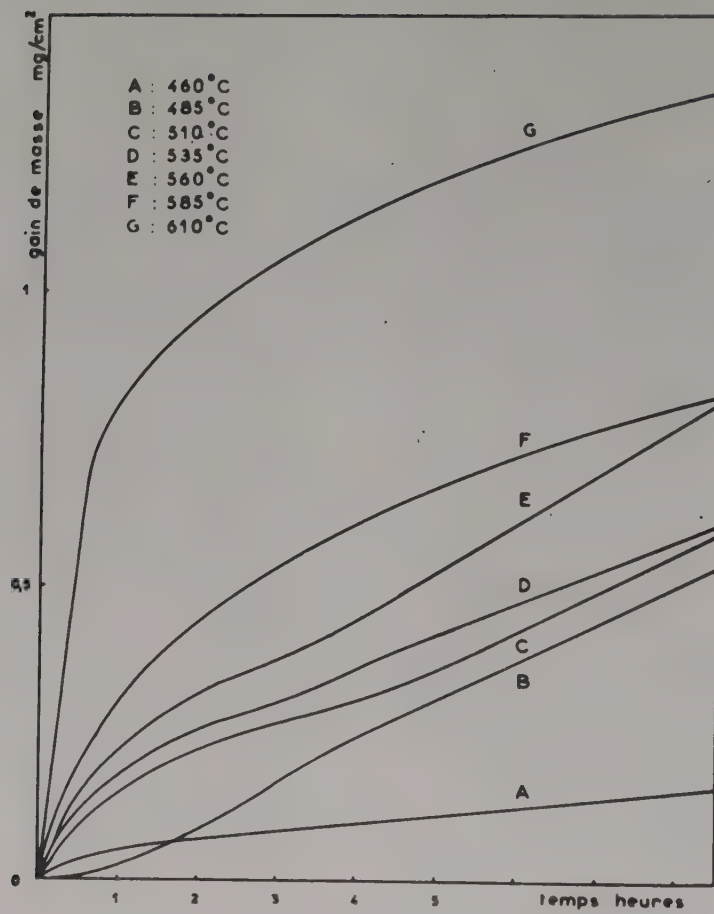


Figure 2 : Action de l'azote commercial : régime dynamique.
Période initiale

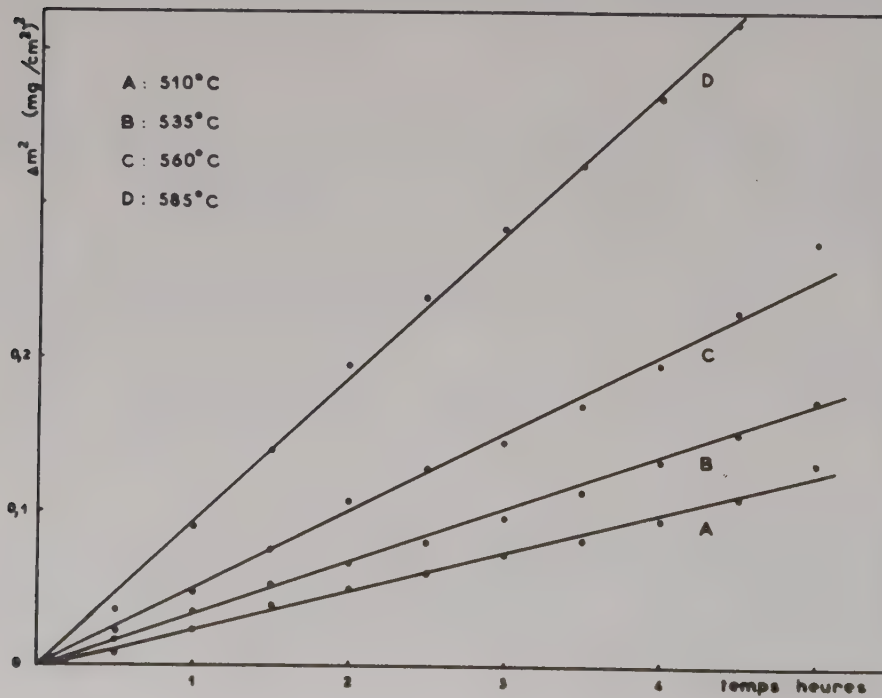


Figure 3 : Action de l'azote commercial : régime dynamique.
Période initiale

Tableau I

Température °C	Constante de vitesse du régime parabolique initial : k_p (mg/cm ²) ² /h x10 ³				k_p moyen (mg/cm ²) ² /h x10 ³
610	172				172
585	102	97			99 ± 3
560	50	53	48		50 ± 3
535	35	38	32		35 ± 3
510	26	28	24	22	25 ± 3

Tableau II

Température °C	Constante de vitesse du régime linéaire : k_l mg/cm ² .h x10 ³				k_l moyen mg/cm ² .h x10 ³
610	29				29
585	36	44			40 ± 4
560	60	84	99		80 ± 20
535	46	50	56		50 ± 5
510	31	64	66	86	60 ± 30
485	54	91			70 ± 20
460	24	34			30 ± 5

Les valeurs des constantes k_z du régime linéaire sont par contre très différentes pour divers essais à une même température et elles ne varient suivant aucune relation simple en fonction de la température (tableau II).

Le manque de reproductibilité des valeurs des constantes k_z et leur variation aléatoire avec la température semblent être dus au caractère plus ou moins marqué de l'accélération précédant la période de croissance en régime linéaire. En effet, pour des essais à une même température, la vitesse finale est d'autant plus élevée que l'accélération est plus nette et qu'elle se produit plus tôt (figures 4 et 5). Au contraire, aux températures pour lesquelles les vitesses du régime linéaire sont faibles et la reproductibilité de leurs valeurs satisfaisantes, l'accélération est à peine décelable (figures 6 et 7).

L'examen des échantillons nitrurés (planche Ia et b) nous montre que ceux-ci sont recouverts de deux couches, l'une externe constituée d'oxyde blanc très friable, l'autre noire côté métal compacte très adhérente. Lorsque la réaction est arrêtée durant la période ralentie, la couche blanche est très mince, l'échantillon possède alors une teinte grisâtre.

L'analyse radiocristallographique par diffraction X, aussi bien du produit blanc que de la couche sombre, ne révèle que la présence d'oxyde cubique MgO à paramètre cristallin normal ($a=4,21 \text{ \AA}$) à l'exclusion de toutes traces de nitrure, décelables par cette méthode.

Néanmoins, des dosages suivant la méthode de KJEDAHN mettent en évidence une faible proportion de nitrure dans les produits de réaction. La quantité d'azote fixé est de l'ordre de 10 % de la prise de masse totale : 0,6 mg d'azote pour 7 mg de prise totale à 535°C et 1,2 mg d'azote pour 11 mg de prise de masse à 560°C par exemple.

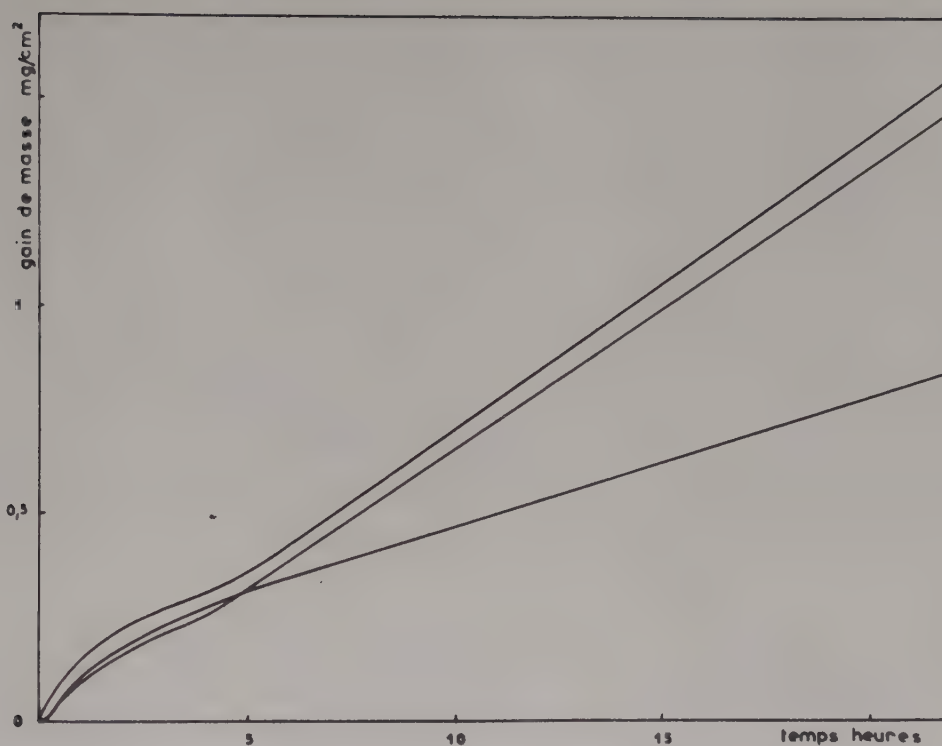


Figure 4 : Action de l'azote commercial : régime dynamique.
Reproductibilité à 510°C.

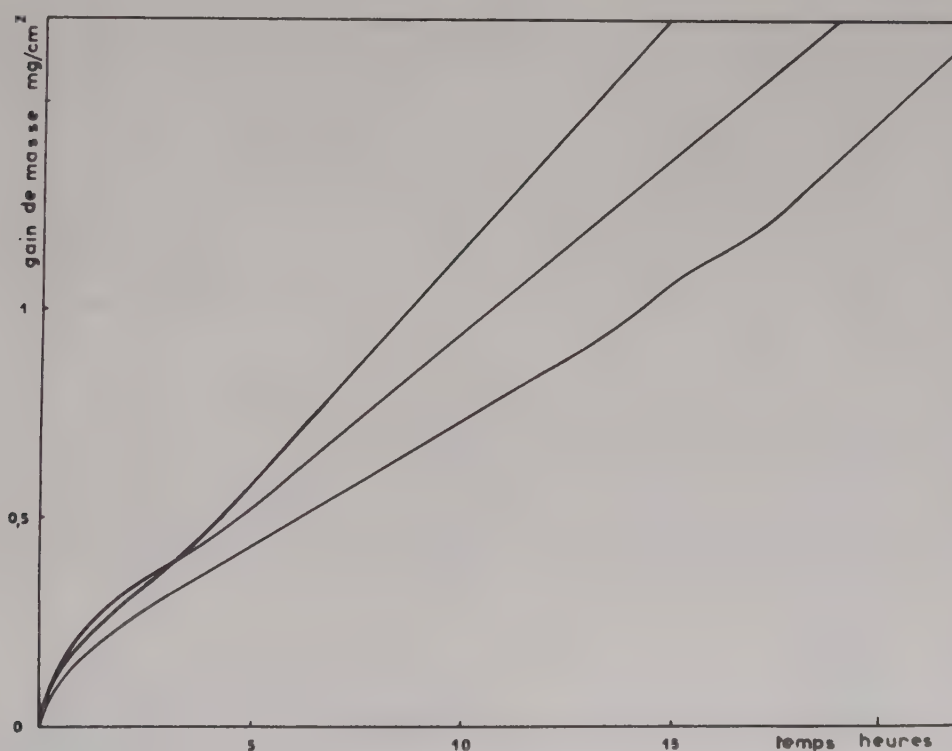


Figure 5 : Action de l'azote commercial : régime dynamique.
Reproductibilité à 560°C.

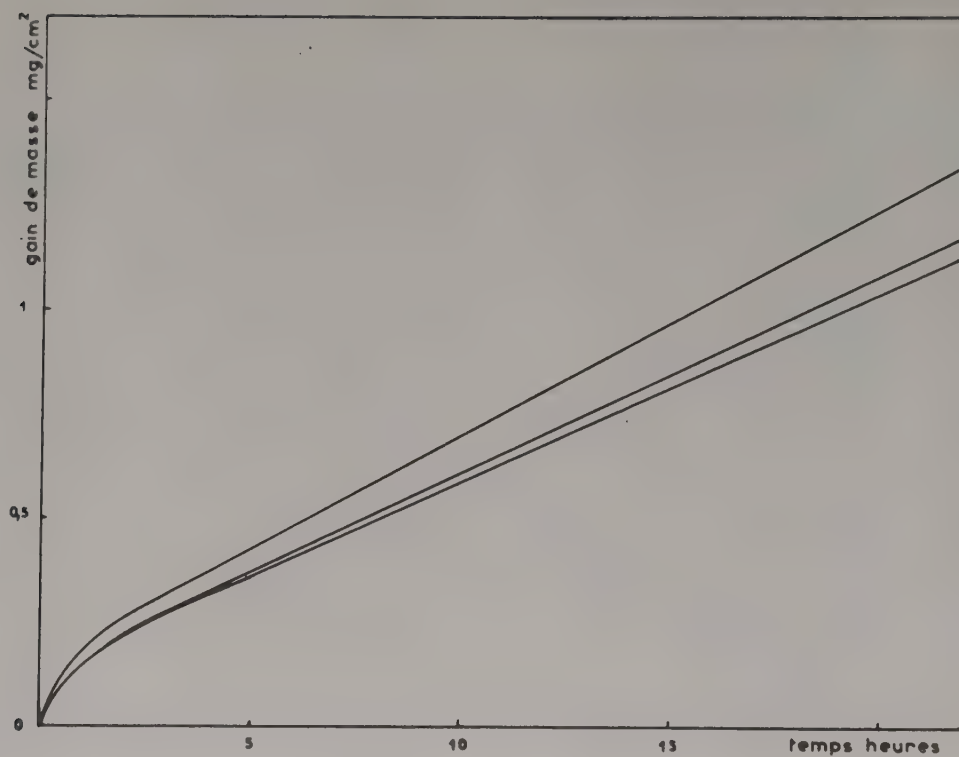


Figure 6 : Action de l'azote commercial : régime dynamique.
Reproductibilité à 535°C.

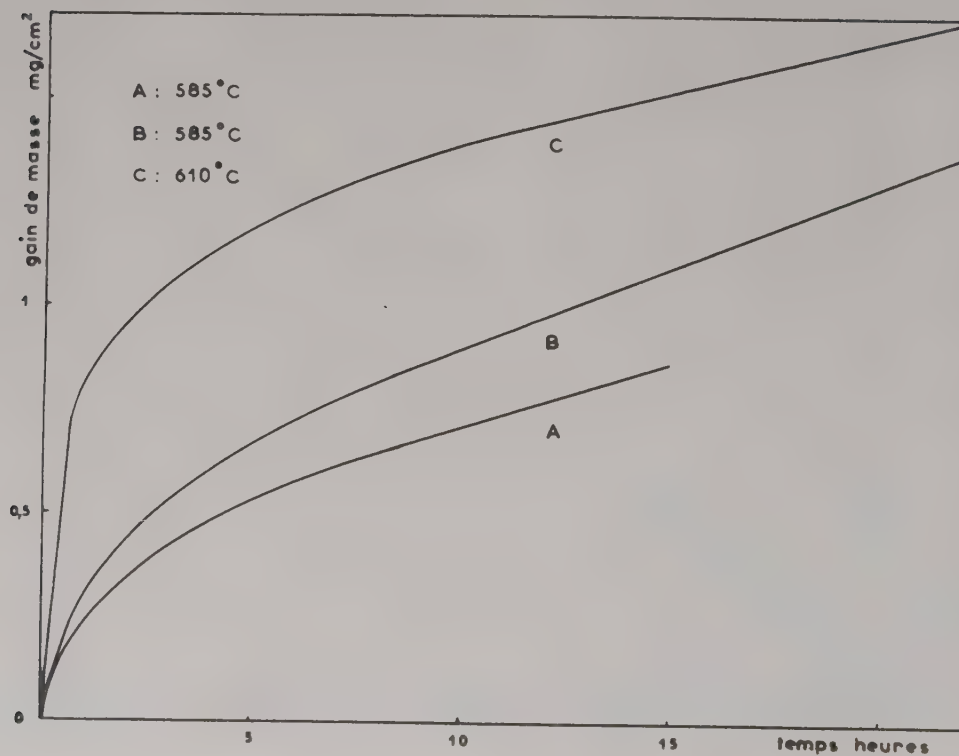


Figure 7 : Action de l'azote commercial à 610 et 585°C : régime dynamique.

L'oxyde noir, observé aussi lors de l'action de l'azote en régime statique et lors de la réaction avec l'air, sera utilisé plus en détail dans le chapitre consacré à cette dernière réaction.

Les observations précédentes indiquent que lors de l'action de l'azote commercial en régime dynamique, il ne se forme pratiquement que de l'oxyde de magnésium. Cela signifie qu'au cours de la réaction le magnésium réagit préférentiellement avec les impuretés oxydantes résiduelles que contient l'azote. En fait, la réaction examinée est très proche d'une oxydation simple.

Ce type de réaction qui débute par une période parabolique précédant un régime linéaire correspond au régime pseudo-linéaire. La représentation de ce mécanisme a été développée par WAGNER (21), HAYCOCK (22) et appliquée par STREIFF (2) au cas de l'oxydation du calcium. Leurs conclusions s'appliquent aux présents résultats.

La période parabolique initiale correspond à la croissance, procédant par diffusion d'ion Mg^{2+} , de la couche noire compacte et simultanément à sa consommation partielle par recristallisation en une couche poreuse, la couche blanche externe. La période linéaire finale correspond à un état stationnaire au cours duquel la vitesse de croissance de la couche compacte est égale à sa vitesse de recristallisation.

Le coefficient d'expansion de l'oxyde par rapport au métal étant inférieur à l'unité (0,80), au cours de sa croissance, la couche compacte est soumise à de fortes contraintes. C'est par la recristallisation sous forme d'oxyde poreux que s'effectue leur relaxation.

2.2 - Action de l'azote commercial : régime statique

En régime statique, c'est-à-dire à volume constant, la cinétique de la réaction est différente de celle du cas précédent. L'allure générale des isothermes de gain de masse obtenues est représentée par la figure 8.

Après une courte période au cours de laquelle la vitesse décroît plus rapidement, la réaction suit une loi parabolique à constante additive (figure 9) de type :

$$\Delta m^2 = k_p t + \text{cte}$$

A chaque température, la reproductibilité de la valeur des constantes de vitesse parabolique est satisfaisante (tableau III).

Tableau III

Température °C	Constante de vitesse du régime parabolique : k_p (mg/cm ²) ² /h 10 ³				k_p moyen (mg/cm ²) ² /h 10 ³
560	5,4	6,2	5,1		5,6 ± 0,6
535	2,2	2,5	3		2,6 ± 0,4
510	1,2	1,4	1,1	1,7	1,4 ± 0,3

Au fur et à mesure du déroulement de la réaction, le ralentissement est de plus en plus marqué, il devient plus important

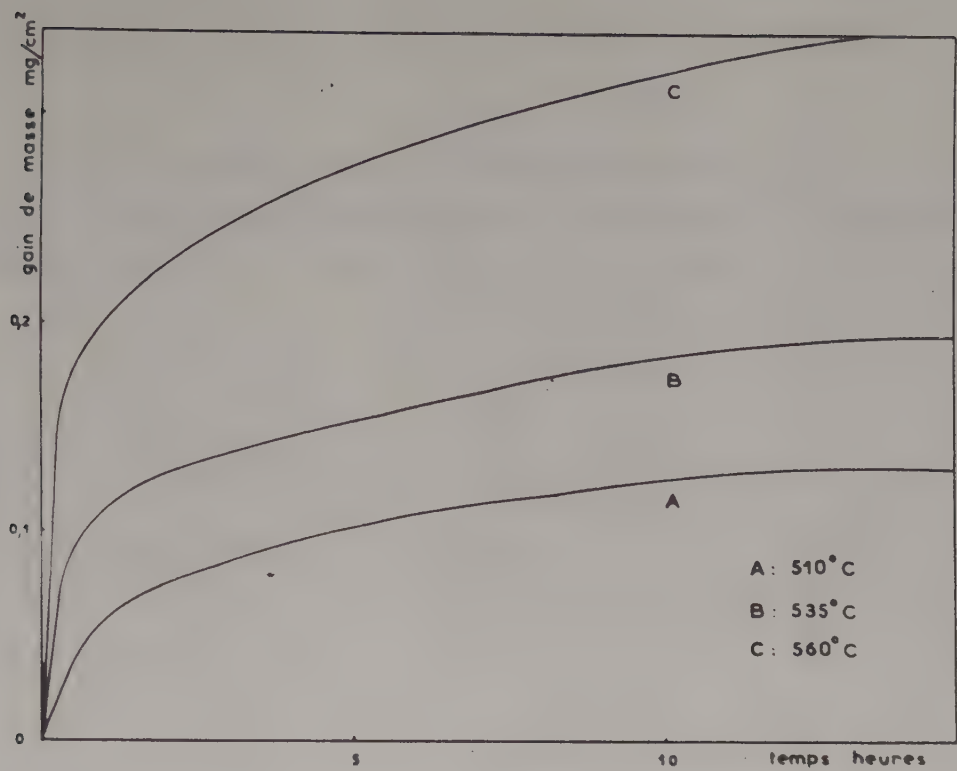


Figure 8 : Action de l'azote commercial : régime statique.
Période initiale

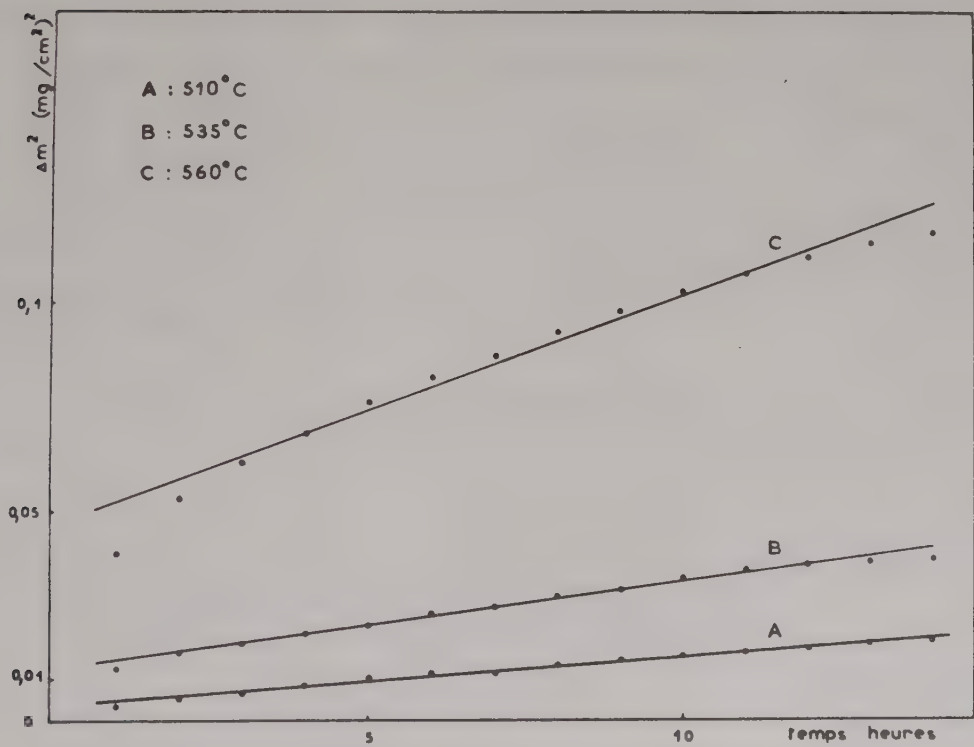


Figure 9 : Action de l'azote commercial : régime statique.
Période initiale

que ne le laisse prévoir la variation de la vitesse suivant une loi parabolique. Pour des maintiens isothermes de longue durée, la vitesse de prise de masse devient pratiquement nulle. Aucune reprise de la réaction n'est observée (figure 10).

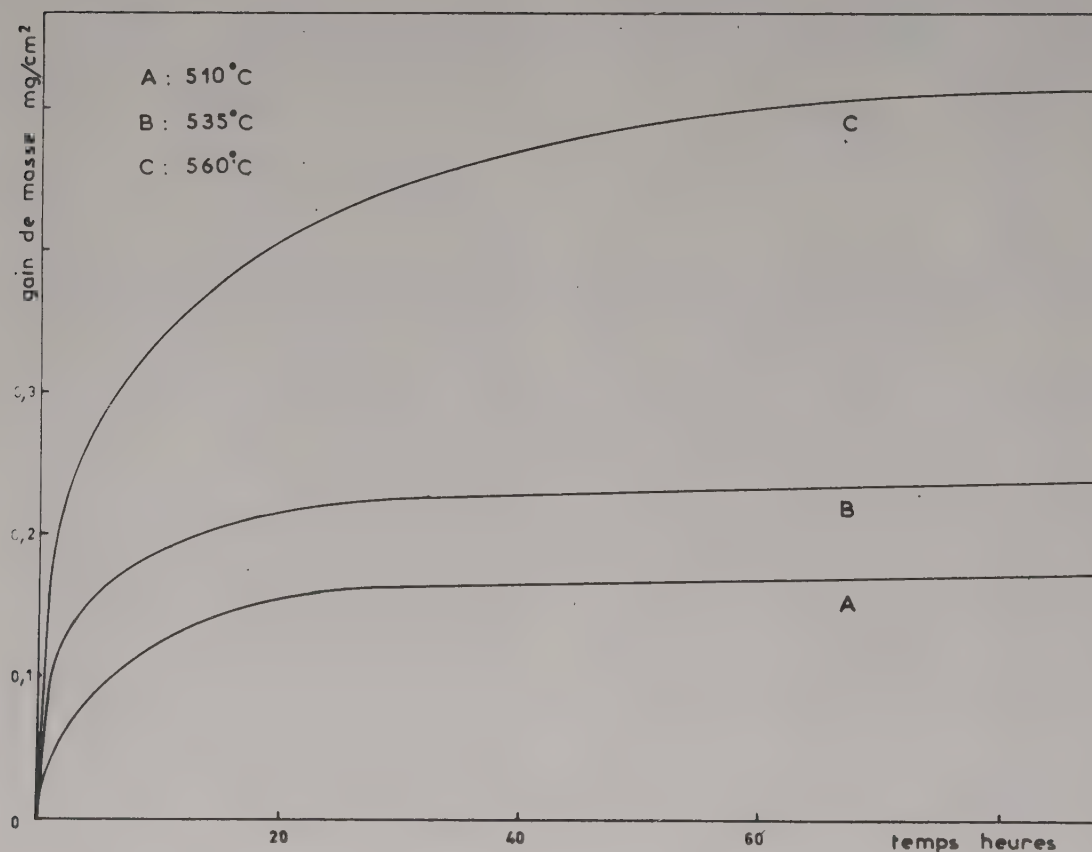


Figure 10 : Action de l'azote commercial : régime statique.

Au cours de ces essais, les échantillons se recouvrent comme précédemment d'une couche sombre compacte très adhérente au métal (planche Ic).

L'analyse radiocristallographique des échantillons après réaction ne révèle que la présence de l'oxyde MgO à paramètre cristallin normal.

Le dosage des produits par la méthode de KJEDAHN n'a jamais permis de déceler la présence d'azote. Cependant, l'analyse des couches à l'aide de réactions nucléaires met en évidence 2 à 3 % d'azote dans les produits de réaction. Il faut remarquer que compte tenu du gain de masse maximum, les quantités d'azote présent sont donc toujours inférieures à 50 μg , ce qui est insuffisant pour être sensible à la méthode de dosage chimique.

Aussi, il apparaît que, comme précédemment, le produit principal de la réaction magnésium - azote commercial est l'oxyde MgO .

Le ralentissement continu et important de la réaction doit être attribué au fait que les impuretés oxydantes ne sont pas renouvelées. Il se forme une couche compacte beaucoup plus mince que pour la réaction en régime dynamique. Le taux de contraintes de croissance est trop faible pour que la recristallisation du film se manifeste. Pour les essais en régime dynamique, le débit gazeux assurait une concentration suffisante en impuretés oxydantes pour entretenir la croissance de la couche compacte et maintenir le taux de contraintes à un niveau tel que la recristallisation se produise.

Ceci est confirmé par le changement qui apparaît lorsqu'au cours d'une expérience en régime dynamique on arrête le débit de gaz pour poursuivre l'essai en volume fermé. La réaction qui suivait un régime linéaire relativement rapide se ralentit considérablement jusqu'à s'arrêter dans certains cas (figure 11).

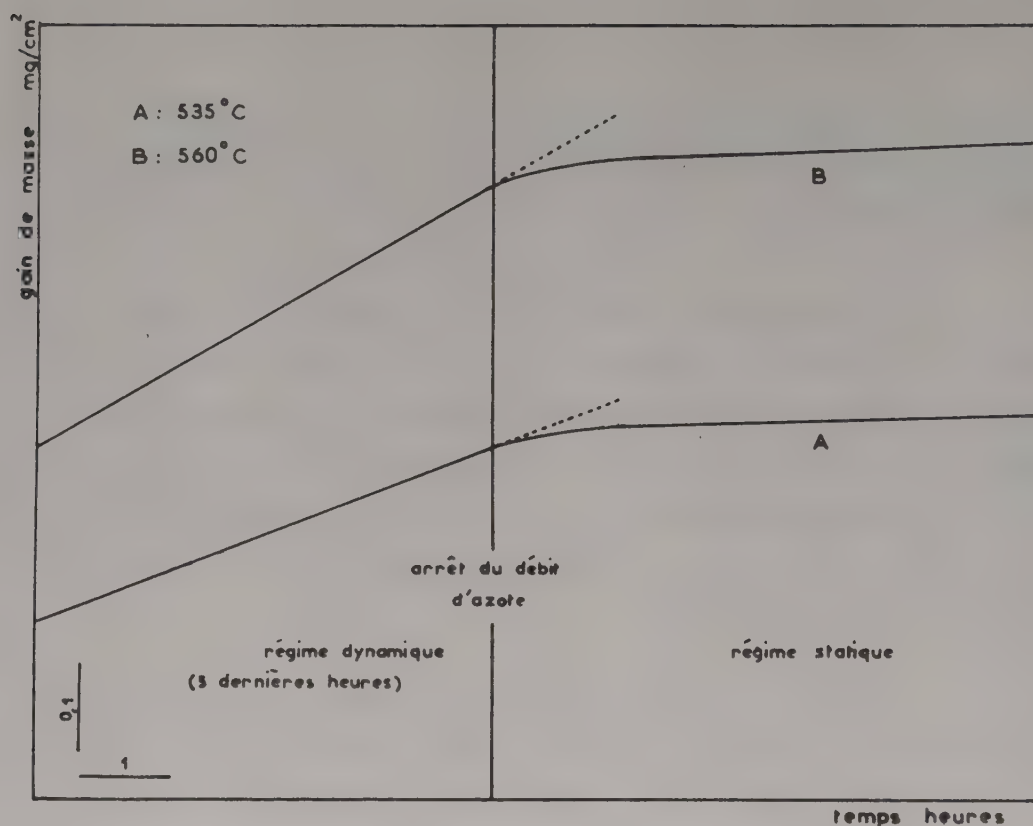


Figure 11 : Action de l'azote commercial. Influence du débit gazeux.

Un calcul sommaire reliant la vitesse de prise de masse au débit gazeux pour les essais en régime dynamique, ou la prise de masse totale au volume de la thermobalance pour les essais à volume constant, montre que la proportion d'impuretés résiduelles dans l'azote commercial au voisinage de l'échantillon est d'environ 100 à 200 vpm.

2.3 - Action de l'azote chimique

Par opposition à l'azote commercial, nous appellerons azote chimique le gaz obtenu par décomposition thermique de l'azoture de sodium. La réaction avec l'azote chimique sera étudiée en détail par la suite. Nous nous bornons ici à une comparaison rapide avec les résultats précédents.

L'examen des isothermes de gain de masse indique que la nitruration par l'azote chimique suit une cinétique totalement différente de celle observée pour la réaction avec l'azote commercial. La réaction présente d'abord une période d'induction suivie d'une perte de masse souvent importante et se termine par une prise de masse à vitesse constante (figure 12).

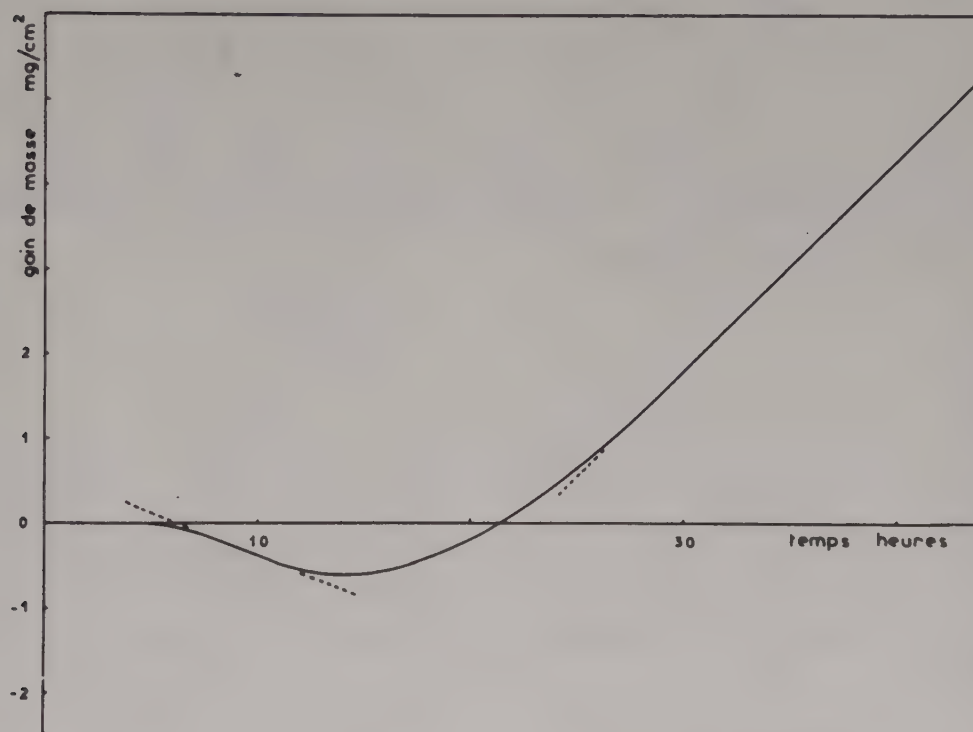


Figure 12 : Action de l'azote chimique à 510°C.

Les échantillons après nitruration ont aussi un aspect très différent de ceux des essais précédents (planche II a). Leur surface est parsemée de taches jaunes de nitrure entre lesquelles le métal reste inattaqué, présentant simplement quelques teintes d'interférences. La surface des échantillons après hydrolyse montre combien l'attaque du métal par l'azote est peu uniforme (planche IIb, c et d).

Une étude par diffraction aux rayons X montre que le produit formé est uniquement du nitrure Mg_3N_2 , cubique centré, de paramètre $a = 9,95$ Å. Aucune variation du paramètre et aucune raie supplémentaire dans les clichés de diffraction indiquant la présence d'impuretés ne sont observées.

Remarque : Les expériences correspondant à l'étude de l'influence de la pureté de l'azote sont en majeure partie entreprises à partir du magnésium refondu par nos soins. Cependant, nous avons fait quelques essais en utilisant du métal refondu industriellement. Aucune différence dans les résultats n'est observée. Ceci montre que la méthode de fusion que nous employons est satisfaisante et fournit un magnésium de bonne qualité.

2.4 - CONCLUSION

De cette étude préliminaire il ressort que la nitruration du magnésium est influencée par la pureté de l'azote utilisé de façon encore plus marquée que la nitruration du calcium (32).

La figure 13, qui rassemble les isothermes de variation de masse relatives à des essais menés à une même température avec de l'azote commercial en régimes dynamique et statique et avec de l'azote chimique, rend bien compte des différences d'allure cinétique.

Nous avons constaté que si l'azote renferme des traces résiduelles d'eau ou d'oxygène, le magnésium réagit préférentiellement avec ces impuretés. Il se forme une couche compacte d'oxyde noir adhérente au métal et qui empêche pratiquement la nitruration.

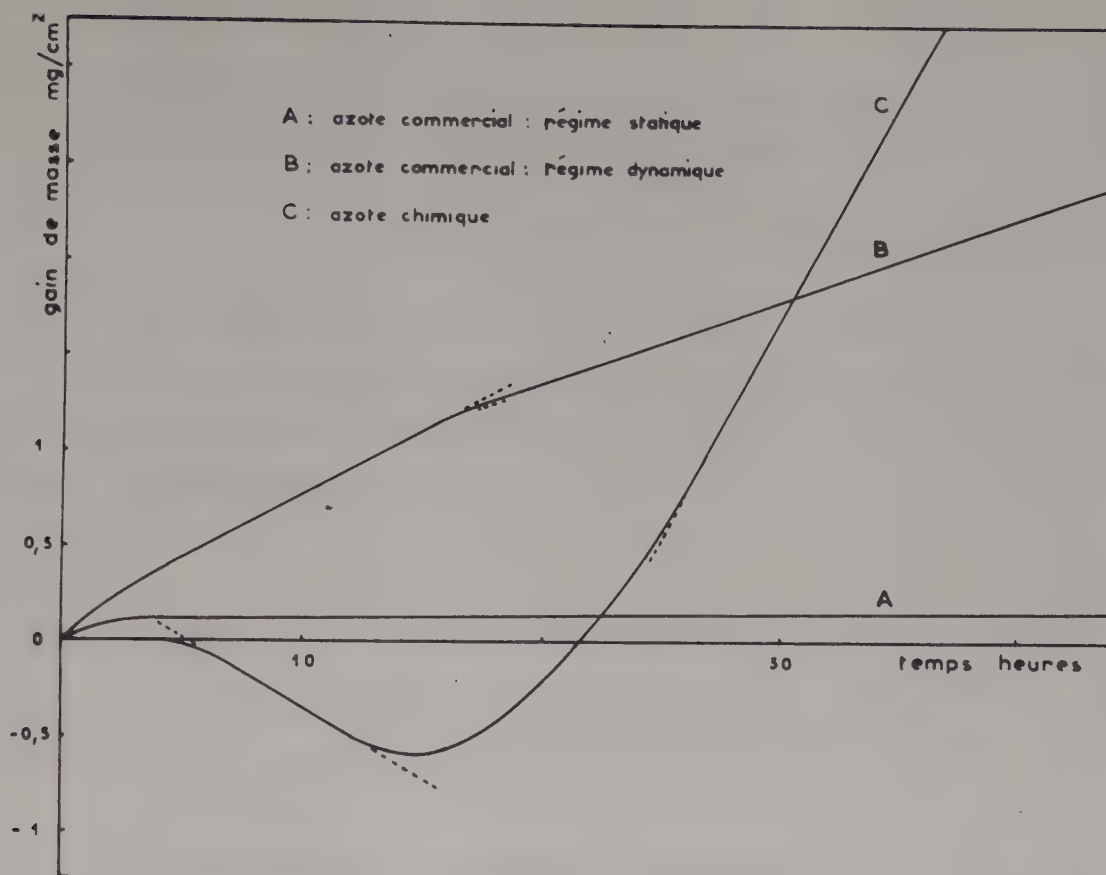


Figure 13 : Comparaison entre l'action de l'azote commercial et l'action de l'azote chimique à 510°C.

BICKLEY (19) observe également que les traces d'oxygène ralentissent considérablement la vitesse de nitruration, mais il n'approfondit pas cette observation, se limitant à une remarque d'ordre cinétique. Les travaux de PAIDASSI (23) à propos de la réaction du magnésium avec l'azote humide confirment la réaction préférentielle du métal avec les impuretés résiduelles. Tant par l'allure des isothermes que par l'aspect des échantillons, les résultats de cet auteur sont voisins de ceux que nous obtenons pour la réaction avec l'azote commercial.

Ainsi les conclusions relatives à cette étude montrent bien que les divergences entre les résultats des travaux consacrés à la nitruration du magnésium sont en majeure partie imputables aux puretés différentes du gaz utilisé.

CISMARU (17) dispose d'azote de pureté moyenne (99,5 %) et l'ensemble de purification qu'il adopte est peu efficace puisqu'il est identique à celui qui s'avère insuffisant dans notre cas où la pureté du gaz est cependant supérieure. Les isothermes de gain de masse qu'il obtient par nitruration dans un courant gazeux sont identiques à celles que nous rencontrons lors de l'action de l'azote commercial en régime dynamique.

BELIN (18, 20) et BICKLEY (19) attachent par contre beaucoup de soins à la purification du gaz : système analogue à celui que nous utilisons complété d'un piège à azote liquide pour BELIN ou d'un "getter in situ" pour BICKLEY. En présence d'azote aussi purifié, avant que la nitruration ne commence, une perte de métal par sublimation se manifeste. Les isothermes de gain de masse présentent une période accélérée précédant une période à vitesse constante. Nous observons les mêmes phénomènes pour la nitruration par l'azote chimique pur.

3 - INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE

Les résultats obtenus pour des échantillons soumis à l'un des trois modes de préparation suivants :

- a) polissage au papier abrasif à base d'émeri
- b) polissage au papier abrasif à base de carbure de silicium

- c) polissage au papier abrasif à base de carbure de silicium
suivi d'un polissage à la pâte de diamant

ne diffèrent pas, tant par la cinétique de la réaction que par la nature des produits et l'aspect des échantillons nitrurés.

La nature de l'abrasif n'ayant pas d'influence visible sur la nitruration, dans ce qui suit aucune distinction n'est faite sur le mode de polissage mécanique utilisé.

Ainsi, l'étude de l'influence du traitement de surface nous amène à comparer les résultats obtenus par action d'azote chimique pur sur des échantillons ayant subi, soit le seul polissage mécanique, soit, après un polissage mécanique préalable, un traitement de recuit sous vide avec sublimation du magnésium.

Le domaine de température étudié s'étend de 485 à 635°C.

3.1 - Nitruration après polissage mécanique

Des isothermes de variation de masse relatives à la nitruration après polissage mécanique sont représentées par la figure 14.

A toute température, la réaction présente trois périodes.

- a) Une période d'incubation au cours de laquelle aucune variation de masse de l'échantillon n'est décelée.

Au cours de cette période dont la durée décroît avec une augmentation de la température, le métal est seulement légèrement terni.

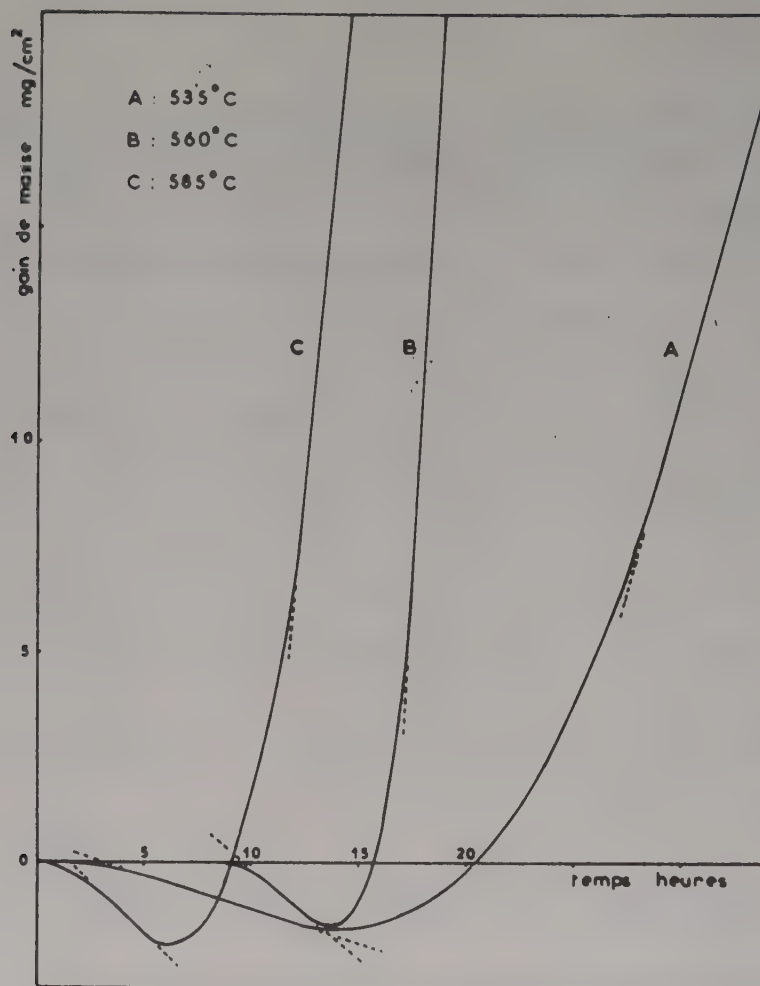


Figure 14 : Nituration par l'azote chimique après polissage mécanique

- b) Une période de perte de masse qui commence de manière accélérée, puis tend vers un régime linéaire dont la vitesse croît généralement avec la température.

Tant que la vitesse de perte de masse reste constante, l'échantillon est seulement marqué de petites piqûres grisâtres et aucune trace d'azote n'est décelée pas dosage.

Le ralentissement de la perte de masse est accompagné de l'apparition de points jaunes. Le dosage indique alors la présence d'azote et l'hydrolyse confirme que les taches jaunes sont bien des zones où la nituration a lieu.

c) Enfin une période de prise de masse. Après que la masse de l'échantillon ait atteint un minimum, la réaction suit un régime de prise de masse accélérée tendant vers un régime linéaire.

Durant la période accélérée, le nombre et la surface des taches jaunes de nitrure augmentent ; les points d'attaque se rejoignent jusqu'à recouvrir entièrement la surface lorsque la vitesse est constante.

Les quantités d'azote déterminées par dosage sont toujours supérieures aux prises de masse enregistrées. L'écart entre les deux valeurs croît avec la température. A une température donnée, cette différence est plus importante pour une réaction arrêtée dans la période de prise de masse à vitesse constante que pour une réaction arrêtée au début de la prise de masse. Il y a donc encore évaporation du magnésium pendant la prise de masse.

Nous pouvons également remarquer qu'aucun essai n'a pu être mené jusqu'à la période de prise de masse aux températures inférieures à 485°C. Par exemple, après 160 heures de maintien isotherme à 485°C, l'échantillon perd encore du poids. Des taches jaunes de nitrure sont cependant visibles. Un dosage indique la présence de 15 mg d'azote.

Les résultats obtenus avec ce mode de préparation de surface ne sont guère reproductibles.

A une température donnée, la durée de la période d'incubation, les vitesses des régimes linéaires de perte de masse et de prise de masse sont très variables d'un essai à l'autre. Le tableau IV rend compte de la diversité des valeurs des vitesses de prises de masse.

La dispersion des résultats est liée au manque de

Tableau IV

Température °C	Constante de vitesse du régime linéaire de gain de masse : k_l mg/cm ² .h					k_l moyen mg/cm ² .h
635	14					14
610	14	9,6	15,1	7,9	16,6	$12 \pm 4,5$
585	6,9	12	4,7	5,4	13	9 ± 4
560	7,1	4	5,7	5	7,7	6 ± 2
535	2,1					2,1
510	0,48	0,25	0,5	0,2		$0,35 \pm 0,15$
485	Prise de masse jamais atteinte					

reproductibilité des durées des périodes d'incubation. En effet, les vitesses des régimes linéaires de perte de masse et de prise de masse sont d'autant plus faibles que les périodes d'incubation sont plus longues. A 560°C par exemple, à une période d'incubation de 20 minutes, correspond une vitesse de prise de masse de 7,1 mg/cm².heure, alors que la vitesse n'atteint que 3,6 mg/cm².h après une incubation de 20 heures.

Cette influence très grande de la période d'incubation s'explique par le rôle que joue le film d'oxyde préexistant sur le métal ou se formant lors du polissage.

Il est bien connu en effet que dès la température ambiante le magnésium se recouvre d'une mince pellicule d'oxyde. SACK (24) affirme même qu'il est impossible d'obtenir du magnésium exempt d'oxyde superficiel. A cause de l'échauffement provoqué

par l'abrasion (25-26), le film d'oxyde présent sur le magnésium au début de la réaction doit être plus épais que celui résultant de l'exposition à l'air d'une surface métallique propre. Nous conserverons néanmoins pour le caractériser le terme : film de préoxydation. Bien qu'il soit certainement contaminé par les abrasifs utilisés (27,28,29), nos résultats n'ont montré aucune influence marquante de la nature des impuretés introduites, sur la cinétique de nitruration.

Le film de préoxydation possède un caractère protecteur tel que ni l'évaporation, ni la nitruration du magnésium ne sont possibles tant qu'il recouvre le métal. La fissuration est indispensable pour qu'une réaction se produise.

Selon BICKLEY (19), la fissuration du film est provoquée par la migration vers l'interface des lacunes créées lors du laminage et du polissage du métal. Leur accumulation aux imperfections du réseau à cette interface initie des fissures et des décollements du film d'oxyde. Dans les cavités ainsi formées, le magnésium se sublime à cause de sa forte tension de vapeur à ces températures (10^{-1} Torr à 500°C). La pellicule d'oxyde est alors soumise à des contraintes qui entraînent sa rupture : le magnésium peut alors s'échapper. Comme la migration des lacunes est activée thermiquement, la formation des cavités est accélérée par une élévation de température. Ainsi, il est normal que la durée des périodes d'incubation diminue généralement lorsque la température augmente.

D'autre part, la facilité du film à se fissurer est très variable car, outre la vitesse de migration des lacunes, il dépend de facteurs incontrôlables comme le nombre de lacunes ou l'épaisseur du film au temps zéro. Ceci explique que les durées des périodes d'incubation diffèrent beaucoup pour divers essais à une même température.

La mauvaise reproductibilité des constantes de vitesse pro-

vient également des différences de résistance du film de préoxydation initial. Une fissuration facile de celui-ci se caractérise par une période d'incubation courte. La vitesse de perte de masse est alors élevée car les centres d'évaporation sont nombreux. Or la nitruration prend place dans les fissures par où le magnésium s'évapore. Les points de nitruration sont donc plus nombreux dans le cas d'un film fragile, les zones protégées moins importantes : la prise de masse est rapide.

3.2 - Nitruration après traitement thermique

Les résultats obtenus par nitruration après un traitement de recuit sous vide entraînant l'évaporation du métal confirment l'influence du film de préoxydation.

Les isothermes de variation de masse relatives à la nitruration après traitement thermique seront étudiées en détail à propos de l'étude cinétique de la nitruration du magnésium. Nous allons seulement comparer les résultats à ceux obtenus après polissage mécanique (figure 15).

La période d'incubation toujours présente dans le cas d'échantillons polis mécaniquement n'est jamais observée après traitement thermique.

Au-dessus de 510°C , les périodes de perte de masse et de prise de masse sont visibles après les deux traitements de surface.

Au-dessous de 510°C , au contraire, la prise de masse commence dès l'entrée du gaz dans le cas de nitruration après traitement thermique.

La vitesse du régime linéaire de gain de masse est nette-

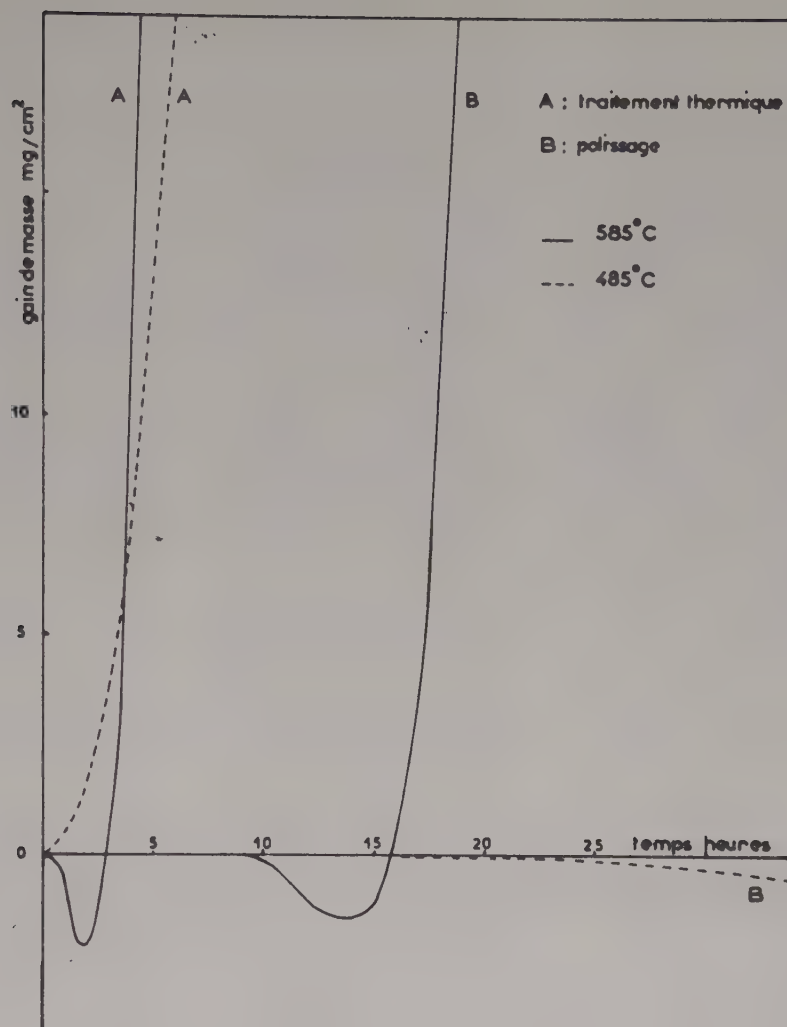


Figure 15 : Nitruration par l'azote chimique. Influence du mode de préparation de surface du métal.

ment plus grande dans le cas d'échantillons traités thermiquement (tableau V).

De plus, la reproductibilité des résultats après traitement thermique est bien meilleure (tableau VI) car la fissuration du film est toujours provoquée de la même manière.

Tableau V

Température °C		635	610	585	560	535	510
Valeur moyenne des cons- tantes de vi- tesse k_1 mg/cm ² .h	Polissage	14	12	9	6	2	0,35
	Diamant	1 seul essai	5 essais	5 essais	5 essais	1 seul essai	4 essais
	Traitement thermique	27 4 essais	23,2 5 essais	15,5 5 essais	10,9 5 essais	7 5 essais	7,2 5 essais

Tableau VI

Température °C		635	610	585	560	535	510
Incer- titu- de sur la valeur de la vites- se en %	Polissage %	-	37	44	33	-	47
	Diamant Nb d'essais	1 seul essai	5 essais	5 essais	5 essais	1 seul essai	4 essais
	Traitement %	7	4	6	10	7	6
	thermique Nb d'essais	4 essais	5 essais	5 essais	5 essais	5 essais	5 essais

3.3 - Conclusion

Ainsi, l'étude de l'influence de la préparation de surface montre que la nature des abrasifs de polissage n'intervient pas de fa-

çon sensible sur la cinétique de nitruration du magnésium. Par contre, l'existence d'un film de préoxydation, subsistant à la surface du métal après polissage mécanique, est un phénomène très important. Le film possède un caractère protecteur tel, qu'il joue un rôle de barrière entre le magnésium et l'azote, empêchant à la fois la sublimation et la nitruration du magnésium. Sa fissuration est indispensable pour qu'une réaction ait lieu. Le traitement thermique en détruisant ce film protecteur met le métal en contact direct avec l'azote permettant à la nitruration de se développer normalement.

4 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION MAGNESIUM - AZOTE

Les études de l'influence de la pureté de l'azote et du traitement de surface du magnésium ont montré l'importance du choix des conditions expérimentales.

En vue d'une étude systématique de la nitruration du magnésium, deux conditions s'avèrent indispensables :

- a) L'emploi d'un gaz pur ne contenant aucune trace d'impureté susceptible de réagir avec le métal ;
- b) Le choix d'un mode de préparation des échantillons tel que l'état de surface du métal soit le même au début de chaque expérience et que le film de préoxydation soit détruit.

Le mode expérimental choisi pour l'étude cinétique de la nitruration tient compte de ces nécessités :

- nous utilisons de l'azote chimique pur ;

- les échantillons sont des plaquettes polies mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée puis soumises au traitement thermique précédemment décrit.

La limite inférieure du domaine de température exploré est fixée à 385°C. Cette température peut d'ailleurs être considérée comme le seuil de nitruration compte tenu de la sensibilité de notre technique de mesure thermogravimétrique. En effet, après des maintiens isothermes prolongés plus de 80 heures à 360°C, aucune variation de masse des échantillons n'est décelée.

Le magnésium fondant à 650°C, la limite supérieure pour nos essais est fixée à 635°C.

4.1 - Influence de la température

Des isothermes de variation de masse obtenues à diverses températures sont rassemblées sur les figures 16 et 17. On peut distinguer deux domaines de température correspondant à deux allures cinétiques différentes.

a) Domaine de température 385 - 485°C

La sublimation du magnésium s'arrête dès l'envoi d'azote, la prise de masse est immédiate. Après une période accélérée, le gain de masse suit un régime linéaire du type :

$$\Delta m = k_1 t + \text{cte}$$

La constante négative traduit la période initiale accélérée.

b) Domaine de température 535 - 635°C

Après l'entrée d'azote, la sublimation déclenchée par le

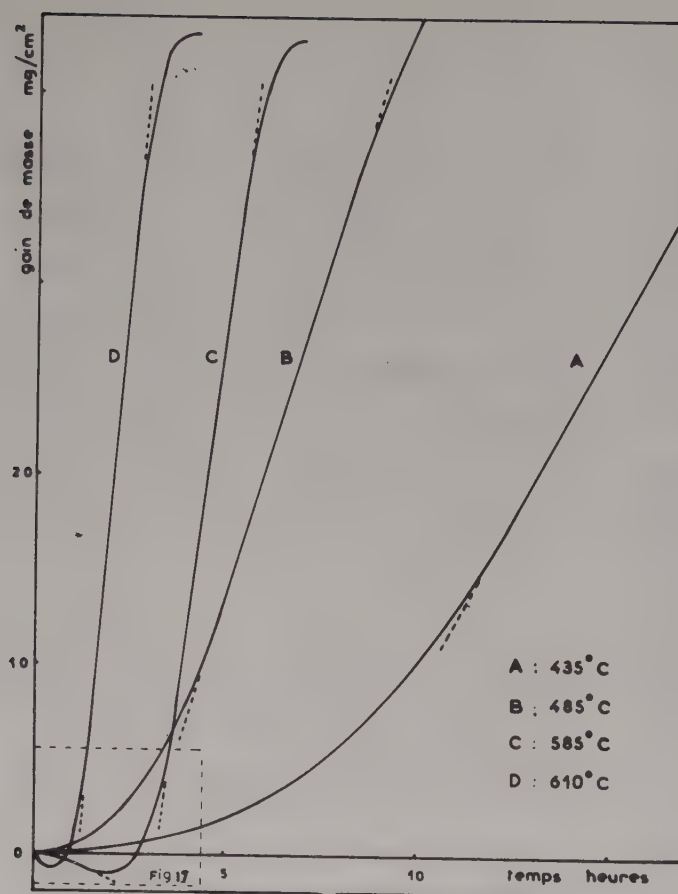


Figure 16 : Nitration après traitement thermique.

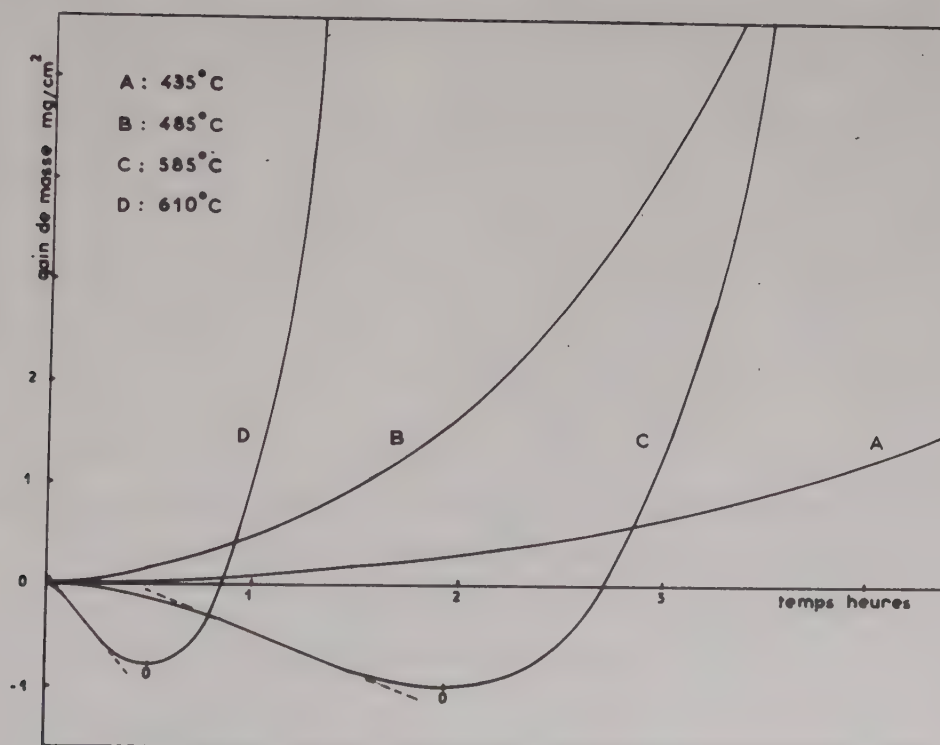


Figure 17 : Nitration après traitement thermique : Période initiale.

traitement thermique se poursuit suivant un régime linéaire dont la valeur de la vitesse augmente avec la température (tableau VII). Ensuite, la vitesse de perte de masse se ralentit jusqu'à devenir nulle au bout d'un temps variant d'une demi-heure environ à 635°C à 2 heures et demie environ à 535°C. Enfin, à partir de ce minimum de masse de l'échantillon, les isothermes indiquent un gain de masse. L'allure de cette période est identique aux isothermes de nitruration du domaine de température précédent.

Tableau VII

Température °C	Valeur des vitesses du régime linéaire de perte de masse mg/cm ² .h				Valeur moyenne
635	4,8	5,4	1,8	4	4
610	2,6	2,2	3,8	2,4	2,8
585	0,6	2,2	1,4	2	1,5
560	0,6	1	0,4	0,9	0,7
535	0,1	0,26	0,4	0,2	0,24
510	0,08	0	0,02	0	0,025
485	0	0	0	0	0

Sur les figures 18, 19 et 20 nous avons reporté une période de gain de masse correspondant à chaque température retenue dans l'intervalle de température étudié, c'est-à-dire :

- entre 385 et 485°C, à partir du début de la réaction

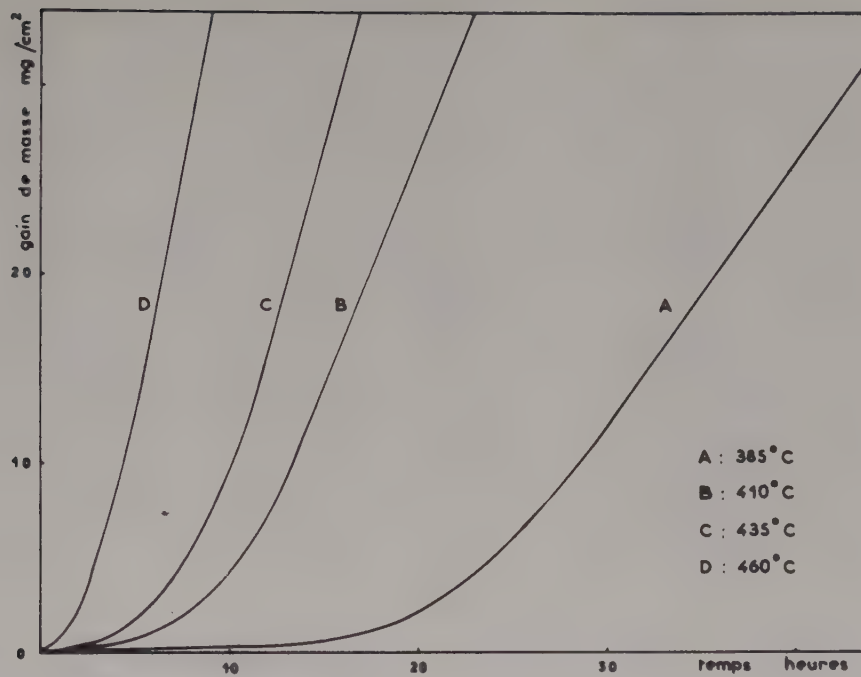


Figure 18 : Nituration après traitement thermique

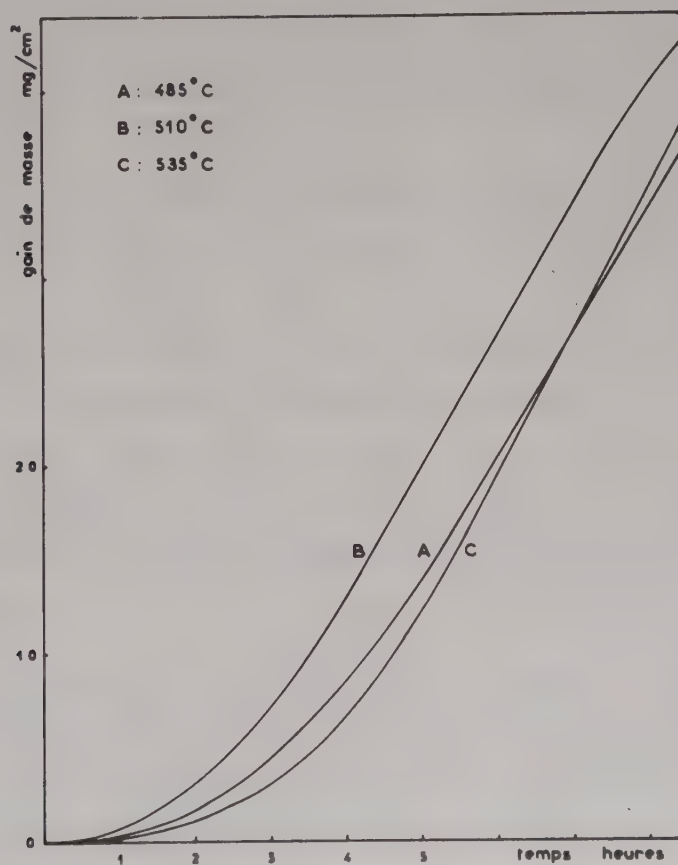


Figure 19 : Nituration après traitement thermique

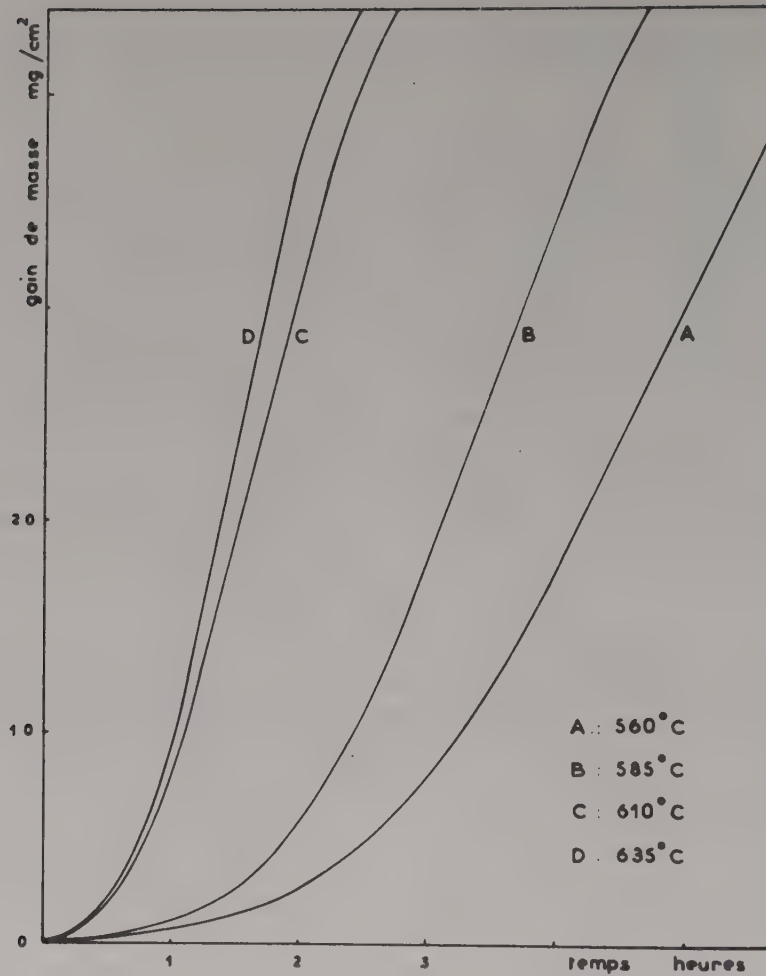


Figure 20 : Nituration après traitement thermique.

- entre 535 et 635°C, à partir de l'instant correspondant à la masse minimum de l'échantillon.

Les valeurs des constantes de vitesse du régime linéaire de gain de masse correspondant à l'ensemble de nos essais sont rassemblées dans le tableau VIII.

L'examen de ces figures et la lecture du tableau de résultats nous amène à formuler plusieurs remarques :

D'abord, la reproductibilité des valeurs des constantes k_l est

Tableau VIII

Température °C	Constantes de vitesse du régime linéaire de gain de masse : k_L mg/cm ² .h					k_L moyen mg/cm ² .h
635	26,2	26,8	29,2	25		27,1 $\pm$ 2,1
610	24	23,6	23	22,5	23	23,2 $\pm$ 0,8
585	16,5	14,5	16	16,5	14,5	15,5 $\pm$ 1
560	10,5	11,2	12	10,2	10,8	10,9 $\pm$ 1,1
535	6,5	6,8	7,2	7,5	7	7 $\pm$ 0,5
510	6,8	7,6	7	7,3	7,6	7,2 $\pm$ 0,4
485	6,6	7,8	6,4	6,8	7,4	7,1 $\pm$ 0,7
460	5	6	5,3			5,4 $\pm$ 0,5
435	3,6	3,6	3,8			3,7 $\pm$ 0,1
410	2,4	2,45	2,3			2,4 $\pm$ 0,1
385	1,4	1,5	1,3			1,4 $\pm$ 0,1

très satisfaisante.

Ensuite, les périodes de gain de masse à 485, 510 et 535°C sont très voisines et en particulier les valeurs des constantes de vitesse du régime linéaire sont pratiquement les mêmes pour les trois températures.

Enfin, de part et d'autre de ce domaine de température, les valeurs des constantes de vitesse k_L varient dans le même sens que la température. Leur variation est très bien représentée par une loi d'Arrhénius (figure 21). Cependant, les énergies d'activation calcu-

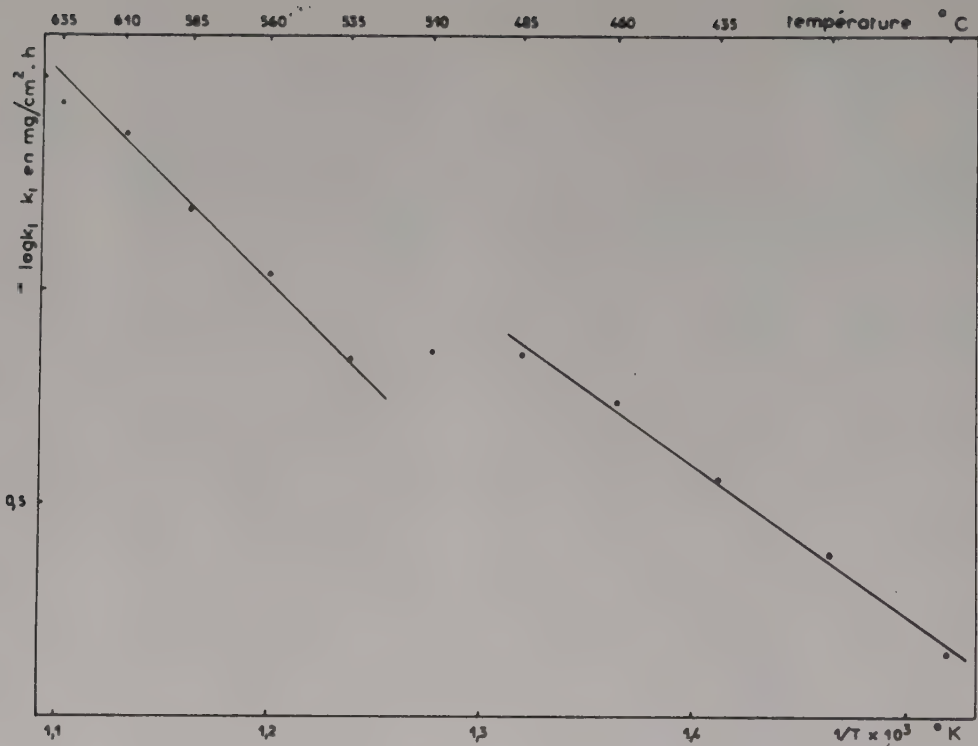


Figure 21 : Nituration après traitement thermique : représentation d'ARRHENIUS.

lées sont différentes :

- 18 Kcal/mole entre 385 et 485°C
- 23 Kcal/mole entre 535 et 635°C.

A 635°C, la vitesse du régime linéaire est toujours plus faible que ne le laisse prévoir la loi de variation des constantes k_l avec la température entre 535 et 610°C.

Dans tout le domaine de température exploré, la réaction est poursuivie jusqu'à l'arrêt total de la prise de masse. Naturellement, la transition avec le régime linéaire précédent n'est pas brutale. La vitesse décroît progressivement (courbes B, C et D, figure 16)

car en fin de réaction la diminution du noyau métallique à l'intérieur du nitrure n'est plus négligeable.

4.2 - Aspect des échantillons

En raison de la complexité des isothermes de variation de masse, une étude morphologique même sommaire des produits formés au cours de la réaction aurait été particulièrement intéressante. Malheureusement, elle est très difficile par suite de l'hydrolyse rapide du nitrure à l'air.

Les observations visuelles donnent cependant quelques indications.

Le métal, très brillant après le polissage mécanique, se ternit très peu lors du traitement thermique au cours duquel la surface se couvre de petites piqûres par où le magnésium s'évapore.

Durant la période de perte de masse ralentie, quelques points jaunes de nitrure apparaissent.

Au cours de la prise de masse, le nombre et la surface des points jaunes augmentent jusqu'à ce que la plaquette soit entièrement recouverte de nitrure lorsque le régime linéaire est atteint.

En fin de réaction, nous obtenons des échantillons très compacts composés uniquement de nitrure dont la couleur varie avec la température : de marron foncé à 385°C à jaune clair à 635°C.

L'analyse radiocristallographique et les dosages confirment alors l'absence de magnésium non combiné, seul le nitrure Mg_3N_2 à paramètre cristallin normal ($a = 9,95 \text{ \AA}$) est décelé et ceci quelle que

soit la température de réaction.

4.3 - Influence de la pression d'azote

A une température donnée, la vitesse du régime linéaire de prise de masse est bien reproductible. Cependant, nous verrons que la perte de métal par sublimation joue encore un rôle important au début de la prise de masse. L'importance de ce phénomène ne peut d'ailleurs qu'être accentuée par une diminution de la pression d'azote. Aussi, pour que les valeurs des vitesses du régime linéaire de nitruration à différentes pressions soient comparables entre elles, nous avons procédé de la façon suivante :

Les plaquettes sont nitrurées sous une atmosphère jusqu'à ce que la vitesse de prise de masse soit constante. Par pompage d'azote, la pression est alors descendue par paliers successifs jusqu'à $P = 23 \text{ Torr}$.

Pour chaque nouvelle valeur de la pression, il s'établit rapidement un nouveau régime de vitesse différente. Aux fortes pressions, la vitesse est constante alors qu'aux pressions inférieures à 187 Torr, la réaction est légèrement ralentie ; le ralentissement est cependant suffisamment faible pour que la vitesse puisse être considérée comme constante. Lorsque la pression d'azote est fixée à 23 Torr, la perte de masse est immédiate pour tous les essais aux températures supérieures à 460°C et le ralentissement très important aux températures inférieures.

L'examen de la figure 22, qui représente la variation des constantes de vitesse k_L en fonction de la pression à toutes les températures étudiées, montre que la pression d'azote influence fortement la nitruration.

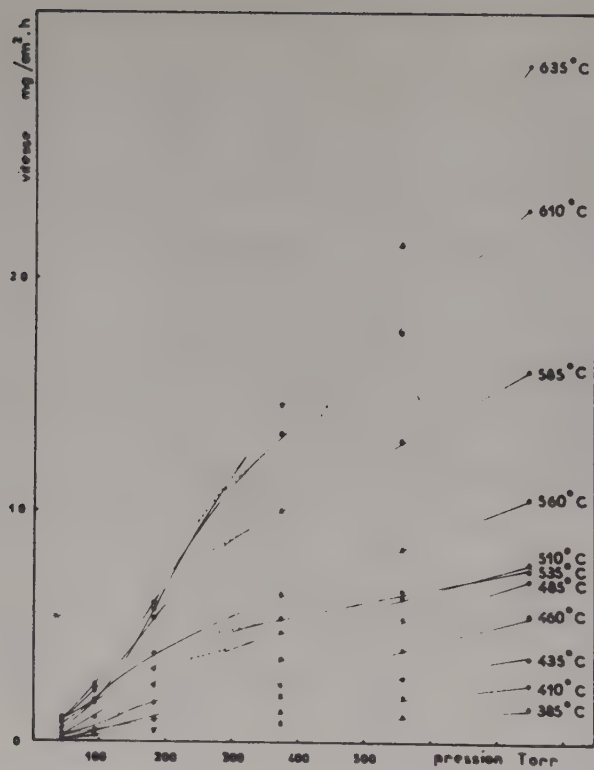


Figure 22 : Nitruration après traitement thermique. Influence de la pression d'azote

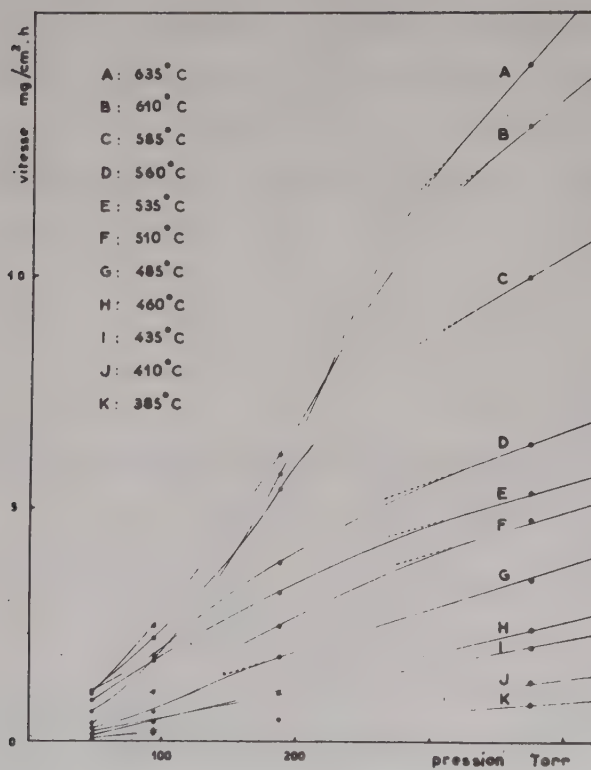


Figure 23 : Nitruration après traitement thermique. Influence de la pression d'azote

Aux températures inférieures à 485°C, les vitesses de réaction sont proportionnelles à la pression.

Aux températures supérieures à 535°C, la proportionnalité n'est plus respectée pour les faibles pressions (figure 23). La vitesse décroît alors très rapidement avec la pression. Cette décroissance est d'autant plus marquée que la température est plus élevée. Par exemple :

- à P = 187 Torr, nous avons

$$k_L \text{ à } 635^\circ\text{C} \approx k_L \text{ à } 610^\circ\text{C} > k_L \text{ à } 585^\circ\text{C}$$

- à P = 47 Torr, nous avons

$$k_L \text{ à } 635^\circ\text{C} < k_L \text{ à } 610^\circ\text{C} < k_L \text{ à } 585^\circ\text{C} \approx k_L \text{ à } 560^\circ\text{C}$$

Ce phénomène s'explique par l'influence grandissante de la sublimation du magnésium. Le léger ralentissement de la vitesse de prise de masse aux faibles pressions est d'ailleurs certainement dû à une faible perte de métal. Celle-ci doit augmenter au cours du temps puisqu'il est même possible d'observer une perte de masse pour des courses cinétiques maintenues longtemps à faible pression à haute température.

Nous pouvons également signaler que pour les températures inférieures à 485°C et pour les pressions supérieures ou égales à 375 Torr, les constantes de vitesse k_L varient avec la température en suivant une loi d'ARRHENIUS (figure 24). Les énergies d'activation calculées ne dépendent pas de la valeur de la pression d'azote :

18 kcal/mole entre 385 et 485°C pour P entre 750 et 375 Torr.

Aux pressions inférieures à 375 Torr pour les températures inférieures à 485°C et pour toutes les pressions inférieures à une atmosphère pour les températures supérieures à 535°C, il devient difficile

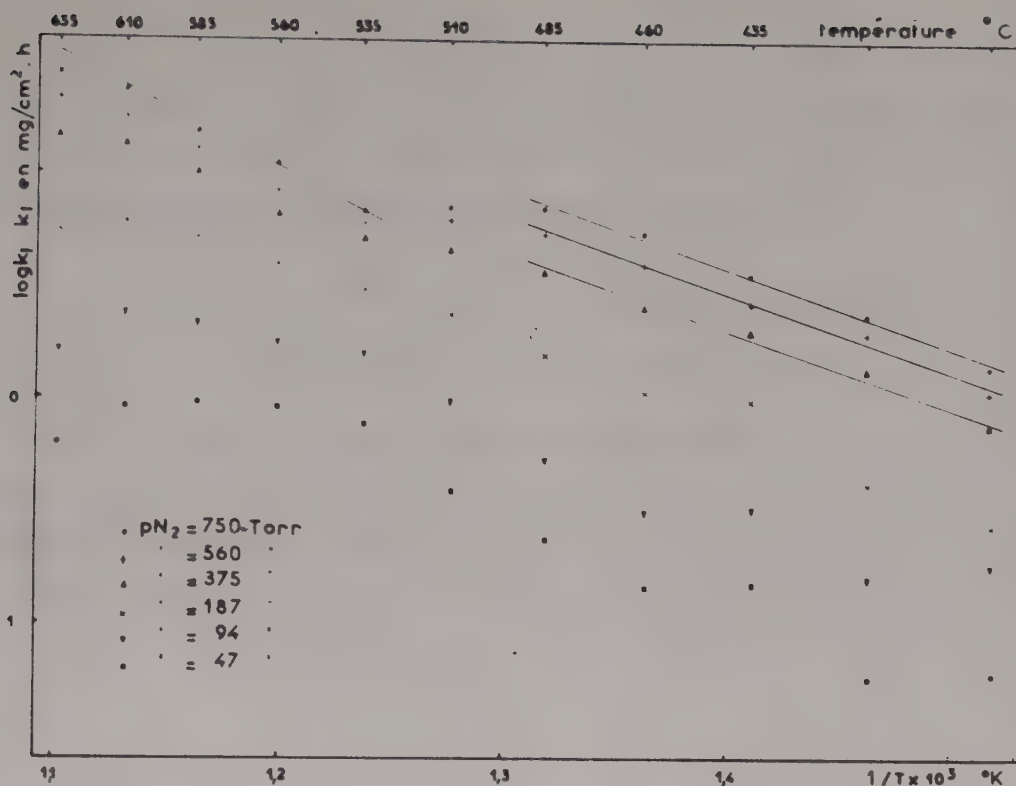


Figure 24 : Nitruration après traitement thermique. Influence de la pression d'azote sur la représentation d'ARRHENIUS.

de définir une loi de variation de la vitesse en fonction de la température.

5 - PROCESSUS ET MECANISMES DE LA NITRURATION

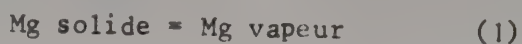
5.1 - Analyse des isothermes

5.1.1 - *Domaine de température 535-635°C*

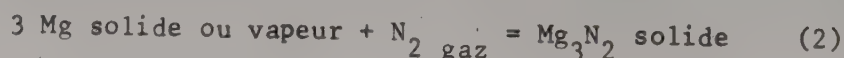
La présence de nitrure dès la perte de masse prouve que les isothermes de variation de masse obtenues sont en fait le résultat de

deux réactions concurrentes :

- d'une part une perte de masse par sublimation du magnésium



- d'autre part un gain de masse par nitruration



Il n'est pas possible d'obtenir séparément l'isotherme de l'une et l'autre de ces réactions. Cependant, la connaissance de la masse d'azote réellement fixé fournit des indications intéressantes sur leur localisation et leur importance relative.

Pour faciliter la discussion, nous avons adopté les notations suivantes :

V_s = vitesse de perte de métal, c'est-à-dire masse de magnésium qui s'échappe de l'échantillon par unité de temps

V_f = vitesse de nitruration, c'est-à-dire masse d'azote fixé par unité de temps

Δm_f = masse d'azote fixé au cours d'une réaction arrêtée en un instant donné. Cette valeur est obtenue par dosage

Δm_- = perte de masse de l'échantillon, lue directement sur l'enregistrement

Δm_+ = gain de masse de l'échantillon à partir de son minimum de masse, lu directement sur l'enregistrement.

Afin de déterminer l'évolution des valeurs respectives de V_s et de V_f au cours de la réaction magnésium - azote, nous allons dis-

cuter les résultats obtenus pour des dosages d'azote entrepris sur des plaquettes provenant d'essais arrêtés en divers points X des différentes périodes des isothermes de nitruration.

L'allure générale d'une isotherme est schématisée sur la figure 25.

Le tableau IX rassemble les résultats des dosages correspondant aux essais de nitruration à 560°C. Nous considérerons que les conclusions qui en seront tirées sont valables pour tout le domaine de température 535-635°C pour lequel les isothermes de variation de masse ont une allure identique.

Tableau IX

Position du point X sur l'isotherme		Période AB	Période BM		Période MC		Période CD	
			Voisin B	Voisin M	Voisin M	Voisin C	Voisin C	Voisin D
Δm_f mg		0 0	0,7 0,3	1 0,5	2 4	55 64	98	253 269
Δm_+ mg				0 0	1 2	46 50	86	242 256
$\Delta m_f - \Delta m_+$	q			1 0,5				
mg	q+d				1 2	9 14	12	11 13

Période AB : perte de masse à vitesse constante

Aucune trace d'azote n'est décelée.

Ainsi, la réaction (2) de nitruration n'a pas lieu où, du moins, la quantité de nitrure formé est négligeable (cette période correspond uniquement à la réaction (1) de perte de métal par sublimation).

Donc $V_s = \text{constante}$ et $V_f = 0$

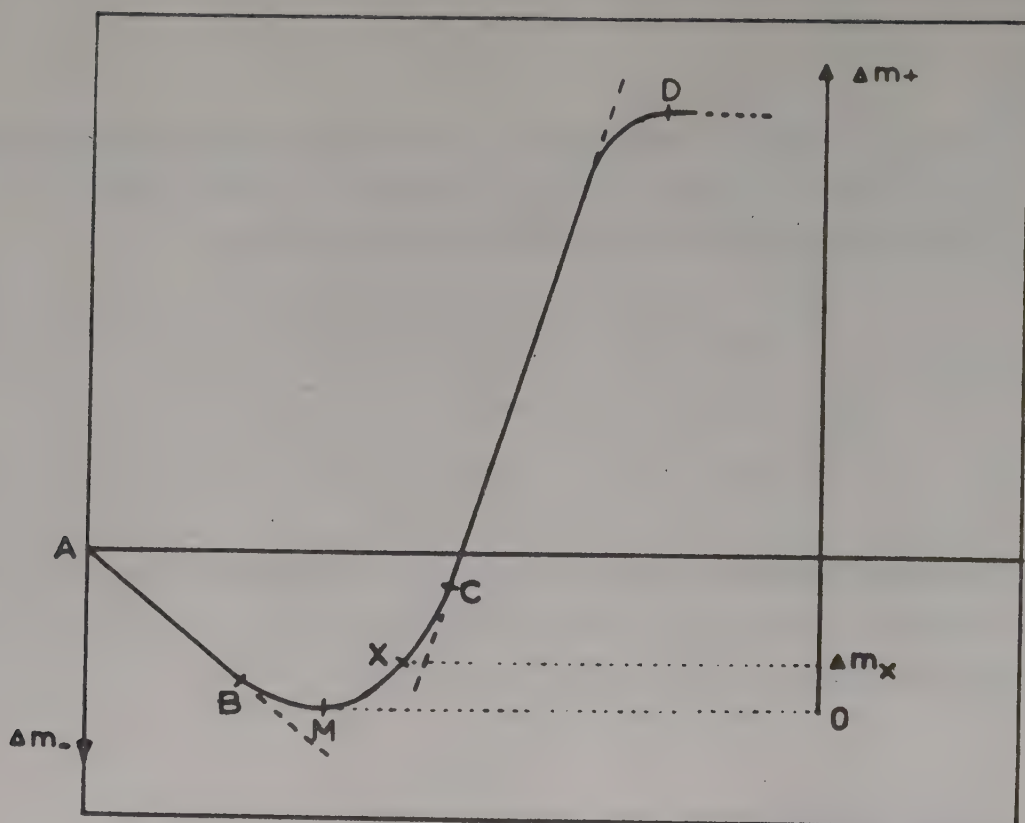


Figure 25 : Schéma d'une isotherme de nitruration après traitement thermique dans le domaine de température 535-635°C.

La perte de métal montre que même sous pression atmosphérique d'azote, la vapeur de magnésium peut s'échapper du support sans réagir à proximité de celui-ci.

Période BM : perte de masse à vitesse décroissante

Les dosages indiquent la présence d'azote.

Ainsi, dès le ralentissement de la perte de masse, la nitruration est commencée. Puisque l'échantillon perd du poids, nous avons :

$$V_s > V_f$$

En M, minimum de masse de l'échantillon, la vitesse de variation de masse est nulle, donc $V_s = V_f$.

La masse d'azote fixé avant le minimum de masse de l'échantillon, c'est-à-dire durant BM, est posée égale à q. Elle varie peu d'un essai à l'autre.

Période MC : prise de masse à vitesse croissante

Si la perte de métal se produit encore après M, en tout point X de MC, la prise de masse enregistrée Δm_+ sera une valeur par défaut de la masse d'azote fixée par l'échantillon suivant la réaction (2) de nitruration. Ce défaut d correspondant à la masse de métal perdu suivant la réaction (1) au cours de cette période.

Ainsi la masse d'azote fixée Δm_f déterminée par dosage (pour un point X de MC) peut s'exprimer :

$$\Delta m_f = \Delta m_+ + q + d$$

avec Δm_+ = prise de masse enregistrée

q = masse d'azote fixé au cours de BM

d = masse d'azote fixé au cours de MX en plus de Δm_+ .

Les dosages montrent que $\Delta m_f - \Delta m_+ = q + d$ est nettement plus grand pour des points X voisins de C que pour des points X voisins de M.

Or q est du même ordre de grandeur pour différents essais et de plus faible devant d+q. La croissance de d+q le long de MC est donc la conséquence de la croissance de d. Cela signifie que la perte de métal se poursuit encore durant MC.

Puisque l'échantillon prend du poids, nous avons :

$$V_f > V_s$$

Période CD : prise de masse à vitesse constante

Même en D, les valeurs de $\Delta m_f - \Delta m_+$ sont du même ordre de grandeur que pour des points voisins de C.

Cette constance de $d+q$ le long de CD montre que la perte de métal ne s'y manifeste plus. Ainsi

$$V_s = 0$$
$$\text{et } V_f = \text{cte} = \frac{d(\Delta m)}{dt} = k_1$$

k_1 = constante de vitesse de nitruration en régime linéaire.

Remarque : nous verrons par la suite que la sublimation du magnésium se manifeste encore durant le régime linéaire final mais que la vapeur de magnésium réagit avec l'azote sans s'échapper du support.

D'autre part, nous avons comparé la masse de magnésium M_p perdu par évaporation durant BMC à la masse théorique M_{th} qui serait perdue en supposant que la vitesse de perte de métal durant cette période soit constante et égale à la vitesse de perte de masse durant AB.

Ces quantités M_p et M_{th} s'écrivent :

$$M_p = d+q+\Delta m_- \text{ (BM)}$$

$$M_{th} = V_s(AB) \times \text{durée de BMC}$$

Leurs valeurs pour différents essais à 560°C sont rassemblées dans le tableau X.

Nous constatons que la valeur moyenne de $M_{th} - M_p$ pour les 4 essais à 560°C est très proche de zéro. Cela signifie bien que les deux valeurs M_p et M_{th} sont sensiblement identiques. Cette similitude prouve

Tableau X

V_s (AB) en mg/h	Durée BMC en heures	M_{th} en mg	M_p en mg	$M_{th} - M_p$ en mg
2	4,5	9	12	-3
3	3,8	11,4	13	-1,6
5	3,2	16	14	+2
4	4,4	17,6	14,5	+3,1

la validité de l'hypothèse émise :

La diminution de V_s ne se manifeste pas de façon progressive entre B et C. Au contraire, V_s garde une valeur constante sur la majeure partie de BMC, le ralentissement précédant l'annulation ne se manifeste qu'au voisinage de C.

D'après ce résultat :

$$V_s = \text{cte} = V_s \text{ (AB) dans BMC,}$$

et compte tenu des relations établies précédemment :

$$V_s > V_f \text{ dans BM}$$

$$V_s = V_f \text{ en M}$$

$$\text{et } V_s < V_f \text{ dans MC,}$$

il résulte que V_f croît régulièrement au cours de BMC.

Ainsi, pour rendre compte du rôle et du développement respectifs des deux réactions antagonistes (1) et (2), ces diverses constatations nous permettent de proposer un schéma semblable à celui représenté sur la figure 26.

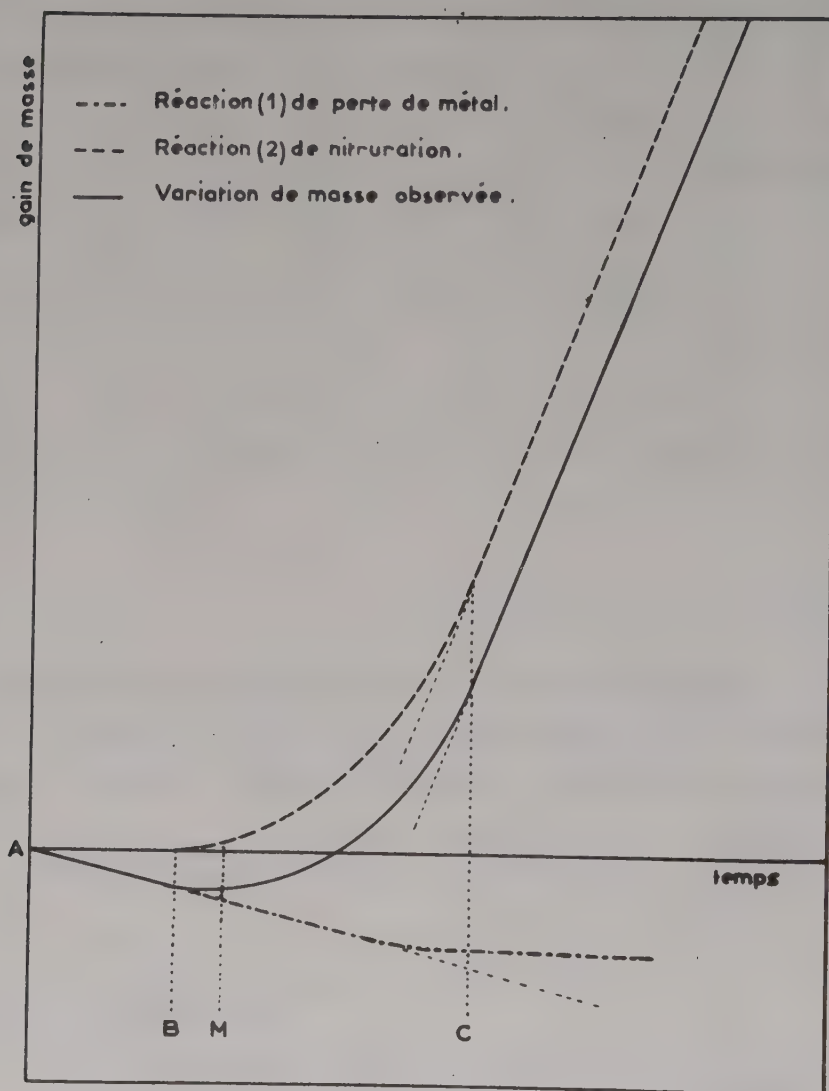


Figure 26 : Schéma représentant la décomposition d'une isotherme de nitruration suivant les deux réactions antagonistes

La vitesse de perte de métal V_g est constante jusqu'au voisinage de C ; elle décroît alors pour devenir nulle lorsque la période de prise de masse à vitesse constante est atteinte. La vitesse de nitruration V_f négligeable avant B croît ensuite régulièrement jusqu'en C où elle atteint une valeur constante k_l (k_l = constante de vitesse de nitruration en régime linéaire).

5.1.2 - Domaine de température 385 - 485°C

La masse d'azote déterminée par dosage est égale à la prise de masse enregistrée : la perte de métal par sublimation est donc inexistante.

Les isothermes de variation de masse obtenues correspondent bien à des isothermes de nitruration.

Remarques :

a. En plus des dosages, pour la détermination de la masse d'azote réellement fixé, nous avons utilisé le fait que les essais sont poursuivis jusqu'à disparition totale du magnésium non combiné. En fin de réaction, nous obtenons une plaquette de nitrure de masse connue, il est facile de calculer la masse Δm_f d'azote qui a participé à la nitruration.

Les résultats des dosages sont confirmés, en particulier l'absence de perte de métal au-dessus de 510°C.

Pour les nitrurations aux températures supérieures, nous constatons que la valeur $\Delta m_f - \Delta m_t$ est du même ordre de grandeur pour différents essais à une température donnée et qu'elle augmente avec la température. (tableau XI).

Tableau XI .

Température °C	$\Delta m_f - \Delta m_t$ mg				$\Delta m_f - \Delta m_t$ moyen mg	
635	19	20	23		21	
610	16	16	14		15, 5	
585	8	16	12	17	13	
560	10	13	12	11	12	
535	11	10	9	10	10	
510	3	0	2,5	0	1,5	
485	0	0	0	0	0	
460	0	0			0	
435	0	0			0	
410	0	0			0	
385	0	0			0	

b. La relation $M_p \approx M_{th}$ est vérifiée à toutes les températures retenues dans le domaine 535 - 635°C (tableau XII).

Cette observation est un argument en faveur de l'extrapolation à tout le domaine de température 535 - 635°C, des conclusions tirées des résultats des dosages à 560°C. En particulier, le schéma représenté sur la figure 26 est bien applicable à toutes les isothermes de nitruration obtenues entre 535 et 635°C.

Tableau XII

Température °C	V _s (AB) mg/h	Durée BMC h	M _{th} mg	M _p mg	M _{th} - M _p mg
635	25	0,66	16,5	21	-4,5
	27	0,5	15,5	20	-4,5
610	13	1,33	17,5	17	-0,5
	11	1,5	16,5	18	-1,5
585	7,2	2,2	16,5	16	+0,5
	10	1,7	17	13	+4
560	2	4,5	9	12	-3
	3	3,8	11,4	13	-1,6
	5	3,2	16	14	+2
	4	4,4	17,6	14,5	+3,1
535	2	4,5	9	10	-1
	1,3	7	9,1	11	-2
510	0,4	6,5	2,6	3	-0,4
	0	0	0	3	-3

5.2 - MECANISMES REACTIONNELS

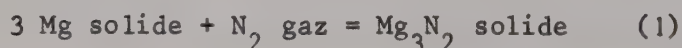
Pour des pressions comprises entre 10^{-6} et 10^{-2} Torr, la sublimation du magnésium sous gaz inerte est régie par un flux moléculaire, sa vitesse est constante. Pour des pressions supérieures, la diffusion de la vapeur à travers le gaz environnant ralentit la sublimation de façon considérable. Par exemple, la vitesse de sublimation à 600°C sous argon passe de 1 g/heure sous une pression de 10^{-2} Torr

à 10 µg/heure à la pression atmosphérique (30). Aussi, dès l'envoi d'azote, la sublimation du magnésium déclenchée par le traitement thermique devrait être bloquée et ceci d'autant plus que l'azote réagit avec le magnésium dans le domaine de température étudié. Or sous pression atmosphérique d'azote, la perte de métal n'est stoppée qu'au-dessous de 510°C alors qu'elle se poursuit aux températures supérieures. D'autre part, l'énergie d'activation de la nitruration est différente suivant que la perte de métal s'est manifestée ou non.

Ceci nous amène à considérer séparément les deux domaines de températures, 385-485°C d'une part, et 535-635°C d'autre part, pour cette tentative d'explication des mécanismes réactionnels.

5.2.1 - Domaine de température 385-485°C

Dès l'entrée d'azote, la perte de métal par sublimation est bloquée. La réaction :



a lieu, donnant naissance à un produit poreux (le coefficient d'expansion du nitrure est de 0,89).

D'après la règle de PILLING et BEDWORTH la cinétique de nitruration devrait suivre un régime linéaire d'interface métal-gaz, avec diffusion d'azote moléculaire à travers le nitrure formé. Or, le régime linéaire n'est atteint qu'après une période initiale d'accélération très importante.

Nous allons voir que l'existence de cette période accélérée résulte de la destruction incomplète du film de préoxydation par le traitement thermique et non d'une modification du mécanisme réac-

tionnel.

Au moment de l'entrée du gaz, à la surface des échantillons, à côté des fissures créées par le traitement de recuit, il subsiste des zones encore recouvertes par la pellicule d'oxyde. Ces zones vont être inactives puisque ni la sublimation ni la nitruration ne peuvent se produire à travers un film de préoxydation intact. Ainsi

Initialement, la pression extérieure d'azote est suffisante pour que l'évaporation soit stoppée, la croissance du nitrure se manifeste sur les zones fissurées où le gaz se trouve en contact direct avec le métal. La réaction (1) donne naissance à des taches de nitrure poreux dans lesquelles le gaz peut diffuser en tout sens. Les taches se développent latéralement et en profondeur. Cette croissance crée des contraintes dans le film protecteur encore intact, favorisant l'apparition de nouvelles fissures dans lesquelles la réaction (1) se produit et ainsi de suite. La surface de magnésium en contact avec l'azote, c'est-à-dire la surface active, augmente continuellement, ainsi la vitesse de prise de masse augmente.

Lorsque toutes les taches sont réunies, la surface entière de l'échantillon participe à la réaction de nitruration qui se développe alors sur une surface constante et suit un régime linéaire. Nous sommes alors en présence d'une réaction magnésium - azote à travers une couche non protectrice de nitrure poreux. L'étude de l'influence de la pression sur la nitruration en régime linéaire a d'ailleurs montré que les constantes de vitesses sont proportionnelles à la pression d'azote. Ceci indique que la nitruration se développe suivant un régime d'interface métal-gaz dont le processus directeur de la vitesse est l'adsorption de l'azote sur le métal.

5.2.2 - Domaine de température 535-635°C

a. Variation de la surface réactionnelle

Nous avons vu que la sublimation déclenchée sous vide devait être stoppée sous pression atmosphérique d'azote. Ce n'est pas le cas pour ce domaine de température. Même au cours de la prise de masse, avant le régime linéaire, une masse importante de métal est perdue par sublimation. Cela montre bien que la vapeur de magnésium peut s'échapper du support sans réagir avec l'azote à proximité de celui-ci.

Pour expliquer ce phénomène, on peut appliquer un modèle voisin de celui proposé par TURKDOGAN (31) pour le pompage réactionnel observé dans le cas de nombreux métaux:

Après l'entrée d'azote, au-dessus de chaque fissure créée dans le film de préoxydation par le traitement thermique, un flux de vapeur de magnésium d'une part et un flux d'azote d'autre part diffusent en sens opposé. Ils se rencontrent à une distance l de la fissure où s'établit un front réactionnel. En l , la réaction :



donne naissance à de très petites particules de nitrure qui forment une sorte de brouillard.

La formation du brouillard modifie les conditions d'équilibre des flux.

Tant que la quantité de produit formé est faible, le brouillard de nitrure interfère peu sur l'équilibre des flux, la vitesse de perte de métal par sublimation reste constante.

Lorsque la quantité de produit formé au-dessus d'une fissure atteint une valeur critique, l'équilibre entre les deux flux est rompu au bénéfice du flux d'azote. La réaction a lieu directement à la surface du métal, le nitrure se formant à l'intérieur de la fissure empêche la perte de magnésium.

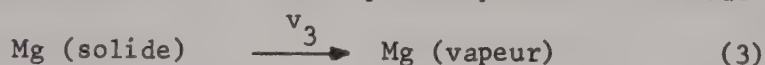
Or la fissuration du film de préoxydation n'est pas homogène :

La quantité critique est d'abord atteinte au-dessus des fissures les plus larges. La perte de métal à partir de ces zones est arrêtée. La nitruration a lieu sur la surface correspondante donnant naissance à un produit solide.

La quantité critique au-dessus des fissures plus petites n'est pas contre atteinte que plus tard. Pour ces zones, l'équilibre des flux est conservé et la perte de métal se manifeste encore.

Ainsi, à partir du moment où certaines fissures se bouchent par nitruration, la variation de masse de l'échantillon est le résultat de deux réactions antagonistes :

- d'une part une diminution de masse par évaporation de métal



qui prend place à partir d'une surface S_3 ;

- d'autre part, un gain de masse par nitruration



qui prend place à partir d'une surface S_4 .

Une surface S_2 de l'échantillon sur laquelle le film de préoxydation est intact ne participe à aucune des deux réactions (3)

et (4). Nous la nommerons surface inactive.

La surface S de l'échantillon s'écrit donc

$$S = S_2 + S_3 + S_4$$

Si S , S_2 , S_3 et S_4 sont exprimées en cm^2 , et les vitesses v_3 et v_4 en $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{heure}$, la variation de masse par unité de temps (heure) s'écrit :

$$\Delta m = v_4 S_4 - v_3 S_3$$

Pour des conditions de température et de pression fixées, la perte de métal à partir d'un élément de surface doit s'effectuer à une vitesse déterminée. Dans la mesure où le nitrure est poreux, il en est de même pour la nitruration (l'étude des processus réactionnels confirmera la validité de cette hypothèse). Ainsi, les termes $v_3 S_3$ et $v_4 S_4$ varient dans le même sens que S_3 et S_4 . Par conséquent, l'existence des diverses périodes visibles sur les isothermes de variation de masse est due aux variations respectives de S_3 et S_4 .

Les résultats antérieurs (cf. 5.1) permettent de préciser la variation de S_3 au cours de la réaction.

En effet, nous avons vu que la masse de métal perdue par unité de temps, notée alors V_s , est pratiquement constante du début de la réaction jusqu'au régime linéaire de prise de masse où elle devient nulle. Or, $v_3 S_3 = V_s$. Ainsi

$$S_3 = \text{cte du temps zéro des isothermes} \\ \text{jusqu'au régime linéaire}$$

$$\text{et } S_3 = 0 \text{ ensuite}$$

L'évolution des diverses surfaces S_2 , S_3 et S_4 au cours de

la réaction est donc la suivante.

(a) Période de perte de masse à vitesse constante :

$$\Delta m = v_4 S_4 - v_3 S_3 = \text{cte} < 0$$

On sait que $S_3 = \text{cte}$, la nitruration ne se produit pas donc $S_4 = 0$; $S_2 = S - S_3 = \text{cte}$ et $\Delta m = -v_3 S_3$.

(b) Période de perte de masse à vitesse ralentie :

$$\Delta m = v_4 S_4 - v_3 S_3 < 0 \text{ et croissante}$$

On sait que $S_3 = \text{cte}$, la nitruration a lieu donc S_4 croît et $S_2 = S - S_3 - S_4$ décroît.

Le minimum de masse de l'échantillon correspond à une valeur de S_4 telle que :

$$S_4 = \frac{v_3}{v_4} S_3$$

(c) Période de prise de masse à vitesse croissante :

$$\Delta m = v_4 S_4 - v_3 S_3 > 0 \text{ et croissante}$$

On sait que $S_3 = \text{cte}$
donc S_4 croît et S_2 décroît.

(d) Période de prise de masse à vitesse constante :

$$\Delta m = v_4 S_4 - v_3 S_3 = \text{cte} > 0$$

On sait que $S_3 = 0$, le nitrure recouvre tout l'échantillon donc $S_2 = 0$; $S_4 = S = \text{cte}$ et $\Delta m = v_4 S$.

Le fait que S_3 soit constante du début de la réaction jusqu'au régime linéaire final peut s'expliquer par une progression de la fissuration sur les parties du film de préoxydation encore intact. En effet, au cours de la réaction, le phénomène de migration de lacunes, qui

était à l'origine de la fissuration lors du traitement thermique, se poursuit. De plus, la croissance du nitrure entraîne des contraintes qui affectent tout l'échantillon et en particulier la surface S_2 . Nous avons vu cependant qu'à la suite de l'augmentation de S_4 , S_2 diminue. Ainsi, on doit envisager qu'une fissuration de plus en plus facile du film subsistant dont la surface diminue, donne naissance à une surface fissurée S_3 de valeur sensiblement constante.

b. Processus fondamentaux de la nitruration

L'étude de l'allure des isothermes, entre 385 et 635°C, vient de montrer que les diverses périodes précédant le régime linéaire final sont dues à des variations de surfaces actives des échantillons. Ce n'est que lorsque la vitesse de prise de masse atteint une valeur constante que la réaction de nitruration intervient seule sur toute la surface du métal. Ainsi, pour étudier les processus mis en jeu par la nitruration, nous devons tenir compte seulement des conclusions relatives au régime linéaire de prise de masse.

La vitesse du régime linéaire final est plus faible que ne le laisse prévoir la loi de variation de vitesse en fonction de la température entre 385 et 485°C. D'autre part, l'énergie d'activation est plus élevée : 23 Kcal/mole contre 18 Kcal/mole entre 385-485°C. Tout ceci indique que la réaction interfaciale qui est le processus régulateur de la nitruration entre 385°C et 485°C n'est plus le processus fondamental aux températures supérieures.

En reprenant la notion de flux de vapeur de magnésium en équilibre avec un flux d'azote, nous pouvons dire que lors du régime linéaire, puisqu'il n'y a plus de perte de métal, le flux d'azote l'emporte et empêche le magnésium de s'échapper. Cependant, les résultats sur la variation de la vitesse en fonction de la pression montrent que, même lorsque le métal est recouvert de nitrure, l'évaporation du magnésium peut encore se manifester. En effet, aux fai-

bles pressions, la vitesse décroît de façon accélérée en fonction de la pression et l'on peut même atteindre une perte de masse. Ainsi, nous pouvons considérer que, même sous pression atmosphérique d'azote, le magnésium se sublime mais que la vapeur de métal ne peut s'échapper de la couche de nitrure. La nitruration procède alors partiellement d'une réaction en phase vapeur à l'intérieur de la couche poreuse.

La possibilité d'une réaction en phase vapeur a été envisagée par GREGG (5) et LEONTIS (12) au cours de l'oxydation du magnésium. Elle a été mise en évidence au cours de l'oxydation du calcium par la formation de cristaux idiomorphes de CaO dans la couche d'oxyde (2). Enfin, STREIFF a montré que la nitruration du calcium procède partiellement d'une réaction en phase vapeur à l'intérieur de la porosité de la couche de nitrure et il en a calculé les paramètres cinétiques (32).

La formation du nitrure relève donc de deux processus simultanés :

(a) la réaction d'interface métal-azote

on pose $V_{ir}(\theta)$ = vitesse de la réaction d'interface à la température θ

(b) la réaction en phase vapeur à l'intérieur de la couche de nitrure formée

on pose $V_v(\theta)$ = vitesse de la réaction phase vapeur à la température θ

Si les vitesses V_v et V_{ir} sont exprimées en mg d'azote fixé par cm^2 et par heure, la constante de vitesse de nitruration en régime linéaire s'écrit :

$$k_l(\theta) = V_{ir}(\theta) + V_v(\theta)$$

Si la réaction interfaciale était le processus régulateur de la vitesse dans tout le domaine des températures de nitruration, la représentation de la variation de cette vitesse en fonction de $1/T$ du domaine 385-485°C se prolongerait jusqu'à 635°C. Il est donc possible, par extrapolation de cette représentation, de calculer pour les températures supérieures à 485°C, la valeur théorique de la vitesse correspondant au processus d'interface non perturbé.

Pour une température θ , cette vitesse d'interface théorique est notée $V_{ith}(\theta)$.

Les valeurs calculées de $V_{ith}(\theta)$ et observées de $k_L(\theta)$ sont rassemblées dans le tableau XIII.

Tableau XIII

Température °C	485	510	535	560	585	610	635
$V_{ith}(\theta)$ mg/cm ² .h	7,1	10,7	14,7	20	27	33	44
$k_L(\theta)$ mg/cm ² .h	7,1	7,2	7	10,9	15,5	23,2	27,1

A cause de la réaction en phase vapeur, l'arrivée d'azote sur le support métallique est ralentie. Ainsi, à toute température θ , la pression d'azote $P(\theta)$ sur la surface métallique est inférieure à la pression P_o , voisine de la pression extérieure, qui s'établirait en l'absence de sublimation. Or pour un régime d'interface, la vitesse est proportionnelle à la pression. Ainsi nous avons :

$$V_{ir}(\theta) = V_{ith}(\theta) \times P(\theta) / P_o$$

La vitesse de formation du nitrure s'écrit donc :

$$k_L(\theta) = V_{ith}(\theta) \times P(\theta) / P_0 + V_v(\theta)$$

Le fait que la réaction suive un régime linéaire indique que la proportion de nitrure dû à la réaction en phase vapeur est faible. En effet, suivant le modèle proposé par STREIFF à propos de la nitruration du calcium (32), si la réaction en phase vapeur est importante, la porosité de la couche diminue et la réaction est ralentie. Ainsi nous pouvons dire que dans l'expression de la vitesse globale de réaction le terme prépondérant sera $V_{ith}(\theta) \times P(\theta) / P_0$.

Pour vérifier de façon certaine le modèle proposé, il aurait fallu pouvoir calculer $P(\theta) / P_0$ et $V_v(\theta)$; ce n'est malheureusement pas réalisable. Il est cependant possible de se faire une idée approximative des variations de ces termes en fonction de la température.

En effet, la figure 27 représentant la variation des logarithmes de la vitesse de perte de masse sous azote v_3 d'une part, et de la vitesse du régime linéaire de nitruration k_L , d'autre part, montre une corrélation entre ces deux valeurs. Ainsi, l'intervalle de température pour lequel k_L est constant (485-535°C) correspond à l'augmentation rapide de v_3 . Le domaine où k_L varie suivant une loi d'ARRHENIUS correspond au domaine où v_3 présente en fonction de la température une variation du même type.

L'énergie d'activation calculée d'après nos résultats pour la réaction de perte de masse est de l'ordre de 38 Kcal/mole. Cette valeur, compte tenu des incertitudes sur la surface à partir de laquelle cette réaction se manifeste, est en assez bon accord avec la valeur trouvée pour la chaleur de sublimation du magnésium : 34,1 Kcal/mole (33).

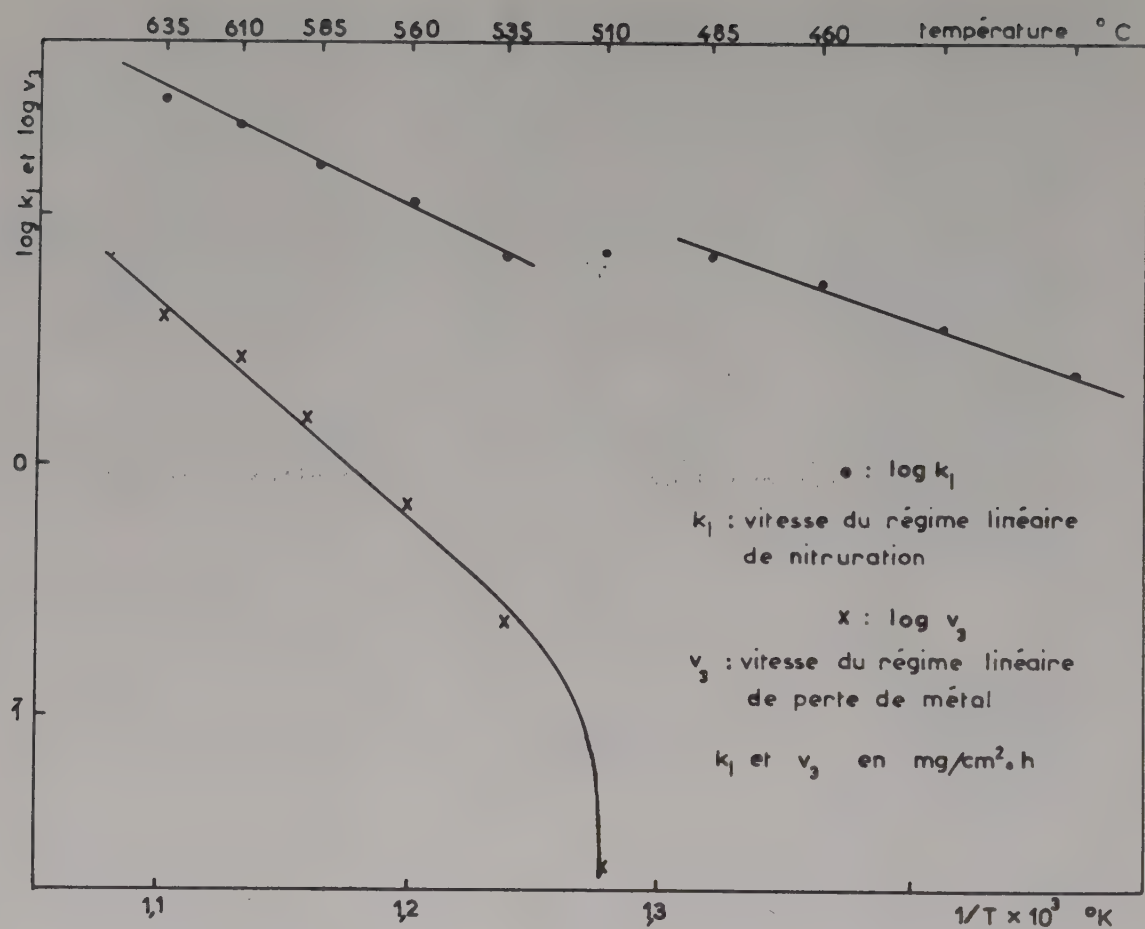


Figure 27 : Comparaison entre la variation de $\log k_1$ et celle de $\log v_3$ en fonction de $1/T$.

Il nous semble donc justifié de relier l'importance de l'influence de la vaporisation sur la nitruration à l'importance des phénomènes visibles de sublimation. Nous allons déterminer le sens et l'importance approximative des variations de $V_v(\theta)$ et de $P(\theta) / P_0$ en fonction de la température d'après ceux de la variation de la vitesse de perte de masse v_3 . Les valeurs de v_3 pour chaque température sont rassemblées dans le tableau VII, page 44.

Ainsi :

- A 485°C, v_3 est nulle

Le processus d'interface est seul en cause, c'est-à-dire que $V_v(485) = 0$ et $P(485) = P_o$. Donc :

$$k_l(485) = v_{ith}(485)$$

- A 510°C, v_3 est très faible, parfois même nulle

L'influence de la vaporisation n'est donc pas importante. Nous pouvons considérer que $V_v(510)$ reste négligeable mais que le terme $P(510)/P_o$ diminue suffisamment pour que :

$$k_l(510) = v_{ith}(510) \times P(510) / P_o = k_l(485)$$

- A 535°C, v_3 devient très importante: $v_3(535) = 10 v_3(510)$.

Ainsi, $V_v(535)$ n'est certainement plus négligeable et $P(535)/P_o$ devient plus petit que $P(510) / P_o$ de telle sorte que :

$$k_l(535) = v_{ith}(535) \times P(535)/P_o + V_v(535) = k_l(510) = k_l(485)$$

Ainsi, l'augmentation régulière du terme $v_{ith}(\theta)$ simultanément à la diminution rapide du terme $P(\theta) / P_o$ entre 485 et 535°C explique que la valeur du produit $v_{ith}(\theta) \times P(\theta) / P_o$, terme principal de la vitesse de nitruration, varie très peu, et, par conséquent, que la vitesse de nitruration entre 485 et 535°C soit constante.

Entre 535 et 635°C, l'augmentation de v_3 est régulière et beaucoup plus lente qu'entre 485 et 535°C.

La diminution de $P(\theta) / P_o$ n'est pas aussi rapide que pour le passage 485 - 535°C, et l'augmentation du terme $v_{ith}(\theta)$ compense largement la diminution de $P(\theta) / P_o$. Ainsi $v_{ith}(\theta) \times P(\theta) / P_o$ croît avec la température. De plus, le terme $V_v(\theta)$ croît également avec la température. Ainsi la vitesse de nitruration $k_l(\theta)$ augmente avec la température au-dessus de 535°C.

La possibilité de nitruration, entre 535 et 635°C, suivant à la fois une réaction d'interface et une réaction phase vapeur est confirmée par la valeur de l'énergie d'activation de la nitruration pour ce domaine de température. La valeur de 23 Kcal/mole est intermédiaire entre celle du processus d'interface (18 Kcal/mole) et la chaleur de sublimation du magnésium (34,1 Kcal/mole). SVEC (34), à propos de la réaction du magnésium avec la vapeur d'eau, signalant l'existence d'une réaction en phase vapeur, trouve également une énergie d'activation correspondante comprise entre les énergies d'activation de la réaction magnésium solide - vapeur d'eau et celle de la sublimation du magnésium.

6 - ETUDE MORPHOLOGIQUE

L'examen au microscope électronique à balayage d'échantillons nitrurés a permis de confirmer les mécanismes que nous venons de proposer.

Nous observons soit la surface, soit le coeur du nitrure après fracture des échantillons.

Après nitruration, des cavités formées lors du traitement thermique préalable sont parfois visibles à la surface des échantillons.

Lorsque la nitruration a eu lieu au-dessus de 535°C, des figures particulières provenant d'une réaction en phase vapeur sont présentes dans ces crevasses (planche III). Au contraire, lorsque la réaction s'est produite au-dessous de 485°C l'aspect du nitrure est le même dans le trou que sur le reste de la surface (planche IV).

Ainsi, les observations de surface confirment bien que dès la mise en présence du gaz et du métal, la perte de métal par sublimation déclenchée par le traitement thermique est bloquée pour le domaine des basses températures (385 - 485°C). Au contraire, aux températures élevées (535 - 635°C), la vaporisation se poursuit et une partie de la vapeur de magnésium réagit avec l'azote à l'intérieur des cavités.

La morphologie du nitrure au coeur de l'échantillon dépend également de la température de nitruration.

Après fracture d'échantillons nitrurés au-dessous de 485°C, la morphologie du nitrure est représentative d'un produit résultant d'une réaction solide-gaz avec contraction de volume. Les légères différences d'aspect observées proviennent seulement de l'orientation différente des faces examinées (planche V).

Pour les échantillons nitrurés au-dessus de 535°C, nous n'observons un aspect analogue que si la face examinée est sensiblement perpendiculaire à la surface extérieure (planche VIb). Pour toutes les autres orientations nous constatons la présence de filaments de nitrure qui résulte d'une réaction en phase vapeur. Leur configuration et leur densité varie suivant les zones examinées (planche VIc et d et planche VII).

La formation systématique de ces filaments dans la porosité du nitrure au coeur même de l'échantillon est une preuve supplémentaire de la participation d'une réaction en phase vapeur au cours du régime linéaire entre 535 et 635°C. La vapeur de métal qui a tendance à s'éloigner du support est en effet dirigée suivant une direction voisine de la perpendiculaire à la surface. Ceci explique que les filaments de nitrure ne soient pas visibles sur les zones orientées dans cette direction, mais seulement sur les coupes obliques ou parallèles pour lesquelles les pores dans lesquels la vaporisation s'effectue sont mis à jour.

7 - CONCLUSION

Nous avons d'abord mis en évidence la grande influence de la pureté de l'azote et du mode de préparation de surface du métal sur la nitruration du magnésium massif. Ce travail préliminaire a permis de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables pour l'étude détaillée de cette réaction. Ainsi les mécanismes de la nitruration entre 385°C et 635°C ont pu être précisés.

Nous avons montré qu'à cause de la tension de vapeur très élevée du magnésium la nitruration participe partiellement d'une réaction en phase vapeur aux températures supérieures à 510°C. Ainsi nous avons mis en évidence deux domaines de température pour lesquels les mécanismes de nitruration sont différents.

Entre 385 et 485°C, la pression de vapeur du magnésium est insuffisante pour permettre une perte de métal par sublimation simultanément à la nitruration. Celle-ci relève d'un processus d'interface métal-gaz dont le paramètre directeur de la vitesse est l'adsorption de l'azote sur la surface métallique. Ce régime est caractérisé par une énergie d'activation de 18 Kcal/mole.

Entre 535 et 635°C, la tension de vapeur plus élevée du magnésium rend possible une évaporation de métal sous pression atmosphérique d'azote. La nitruration procède alors à la fois d'une réaction d'interface métal-gaz et d'une réaction en phase vapeur. L'énergie d'activation s'élève à 23 Kcal/mole.

Nous avons également montré que l'existence des diverses périodes précédant la nitruration suivant un régime linéaire est due à la destruction incomplète du film de préoxydation par le traitement thermique et à l'évolution de sa fissuration au cours de la réaction.

LA REACTION AVEC L'AIR

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Les connaissances relatives à cette réaction sont limitées aux observations des auteurs qui, étudiant soit l'oxydation, soit la nitruration, ont également examiné rapidement l'action simultanée de l'oxygène et de l'azote.

Il est généralement signalé que la réaction avec l'air est protectrice jusqu'à 500°C, alors qu'au-dessus, après une période d'induction de durée très variable, deux régimes linéaires se succèdent.

D'après TEREM (35), la vitesse de réaction est plus rapide dans l'air que dans l'oxygène, alors que LEONTIS (12) affirme le contraire. L'énergie d'activation calculée par ce dernier est identique pour l'air et pour l'oxygène.

Relativement peu d'auteurs se sont intéressés à l'étude des produits et de plus, leurs observations sont différentes.

BELIN (36) n'observe que l'oxyde MgO , le nitrure Mg_3N_2 étant transformé par oxydation au fur et à mesure de sa formation. Par contre, SUZUKI (37) signale la présence de traces de nitrure et

MAKOLKIN (38) remarque, outre une couche externe d'oxyde, une couche interne constituée presque uniquement de nitrure.

Comme l'oxydation, la réaction avec l'air peut conduire à l'inflammation du magnésium (39, 40, 41, 42). Ce phénomène est dû à l'isolement calorifique du métal sous-jacent par la couche de produits formés. La combustion se produit dès 560°C dans l'oxygène alors qu'elle n'est observée qu'à 600°C dans l'air.

Les résultats concernant l'action de l'air humide (23, 43, 44) n'apportent pas de renseignements complémentaires à propos du rôle respectif de l'oxygène et de l'azote dans la réaction, car les auteurs ont étudié principalement l'influence de la vapeur d'eau. Généralement, l'allure des isothermes de gain de masse obtenues est la même que pour l'air sec, mais les vitesses réactionnelles sont plus grandes. La présence de nitrure dans les produits de réaction n'est jamais mentionnée.

Nous avons repris l'étude cinétique de l'action de l'air sur le magnésium en nous intéressant à la morphologie des couches formées et à la nature de leurs constituants afin de préciser l'influence de chacune des réactions susceptibles de se produire, à savoir :

- l'oxydation
- la nitruration
- l'oxydation du nitrure
- et éventuellement l'évaporation du métal

2 - ETUDES PRELIMINAIRES

Avant d'aborder l'étude de la réaction air - magnésium, il nous a paru indispensable de préciser certains points.

D'une part, comme le déroulement de cette réaction va dépendre du rôle respectif de plusieurs réactions pouvant se produire simultanément, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques de chacune d'elles isolément. La nitruration ayant fait l'objet d'une étude détaillée, il reste à examiner l'oxydation du magnésium dans l'oxygène pur et l'oxydation du nitrure de magnésium.

D'autre part, l'étude de la nitruration ayant montré l'influence du mode de préparation de surface du métal, sur la cinétique réactionnelle, il nous a semblé intéressant d'évaluer l'importance de ce paramètre sur la réaction du magnésium avec l'air.

Enfin, la nature des produits doit être précisée, en particulier celle de l'oxyde noir déjà observé au cours de la réaction avec de l'azote contenant des impuretés oxydantes résiduelles.

2.1 - Oxydation par l'oxygène pur

Cette réaction a été étudiée de manière très approfondie par plusieurs auteurs. Leurs conclusions sont suffisamment concordantes pour qu'il ne soit pas nécessaire de reprendre ce travail. Nous avons simplement voulu vérifier que notre mode opératoire et la qualité du métal utilisé ne modifient pas de façon sensible les résultats.

L'étude est limitée à l'examen du comportement du magnésium sous pression atmosphérique d'oxygène pur dans un domaine de température restreint (510 - 585°C).

Tant par l'aspect des échantillons que par l'allure des isothermes de gain de masse et par la valeur des constantes de vi-

tesse, nos résultats rejoignent ceux de GREGG (5) et LEONTIS (12).

Que ce soit après polissage mécanique (figure 28) ou après traitement thermique du métal (figure 29), l'oxydation débute par un régime linéaire lent puis présente une période d'accélération importante et se poursuit par un deuxième régime linéaire beaucoup plus rapide.

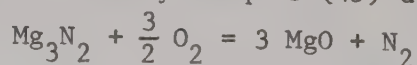
Après réaction, le magnésium est recouvert d'oxyde MgO qui présente deux aspects différents. A l'extérieur, il forme une couche importante blanche et poreuse alors que côté métal il constitue une fine couche sombre compacte.

Nous observons l'inflammation en cours d'oxydation dès 560°C après polissage mécanique et seulement à 585°C après traitement thermique.

Ainsi cet examen rapide de l'oxydation du magnésium confirme les résultats antérieurs. Ce travail était toutefois utile car, à sa suite, il est possible d'affirmer que dans les conditions expérimentales que nous retiendrons pour l'étude de l'action de l'air, la cinétique de nitruration de ce métal est nettement plus rapide que celle de son oxydation. La figure 30, sur laquelle sont représentées en fonction du temps les quantités de magnésium consommé à 560°C par l'une et l'autre de ces réactions, le montre bien.

2.2 - Oxydation du nitrure de magnésium

Les données thermodynamiques (45) de la réaction



indiquent qu'elle se produit dans le sens de l'oxydation du nitrure.

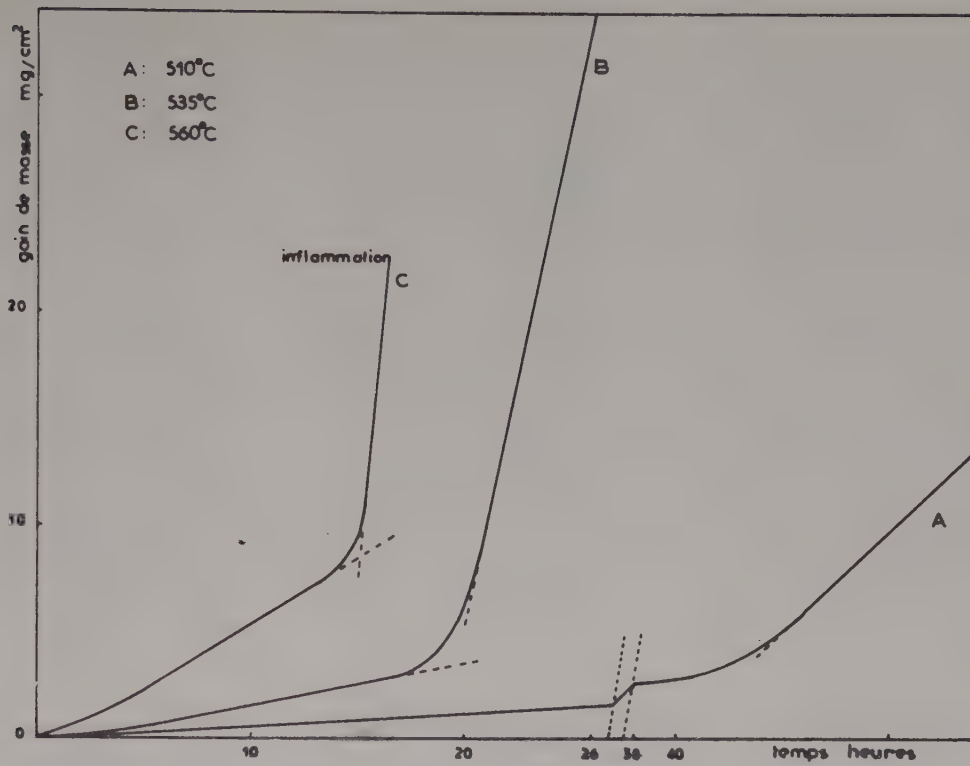


Figure 28. Oxydation après polissage mécanique

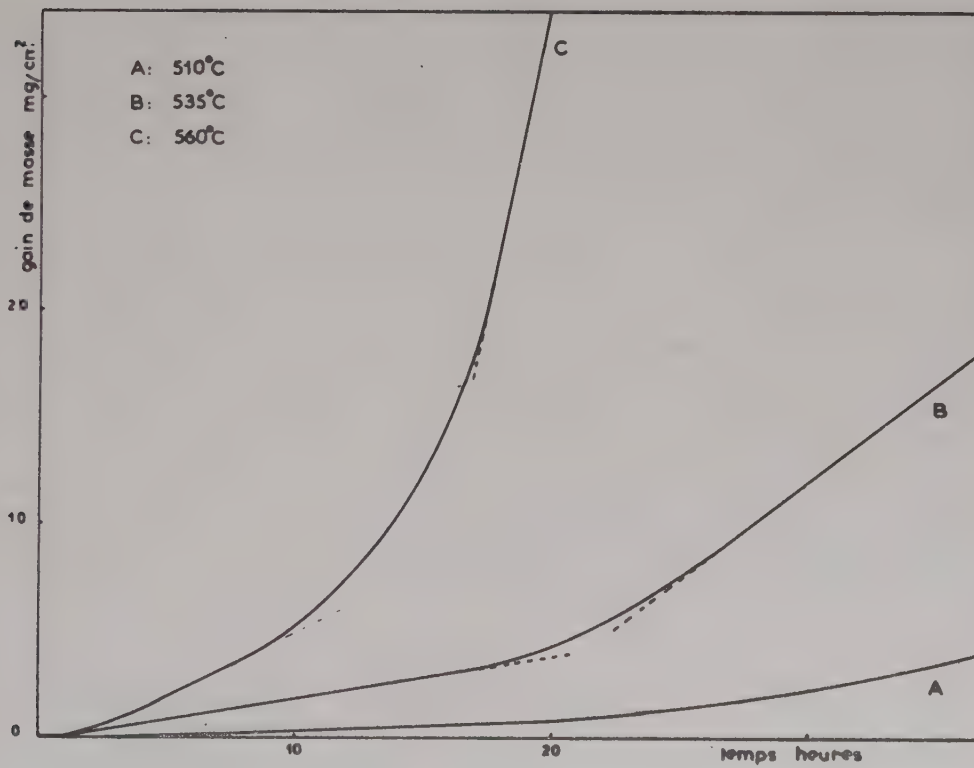


Figure 29. Oxydation après traitement thermique

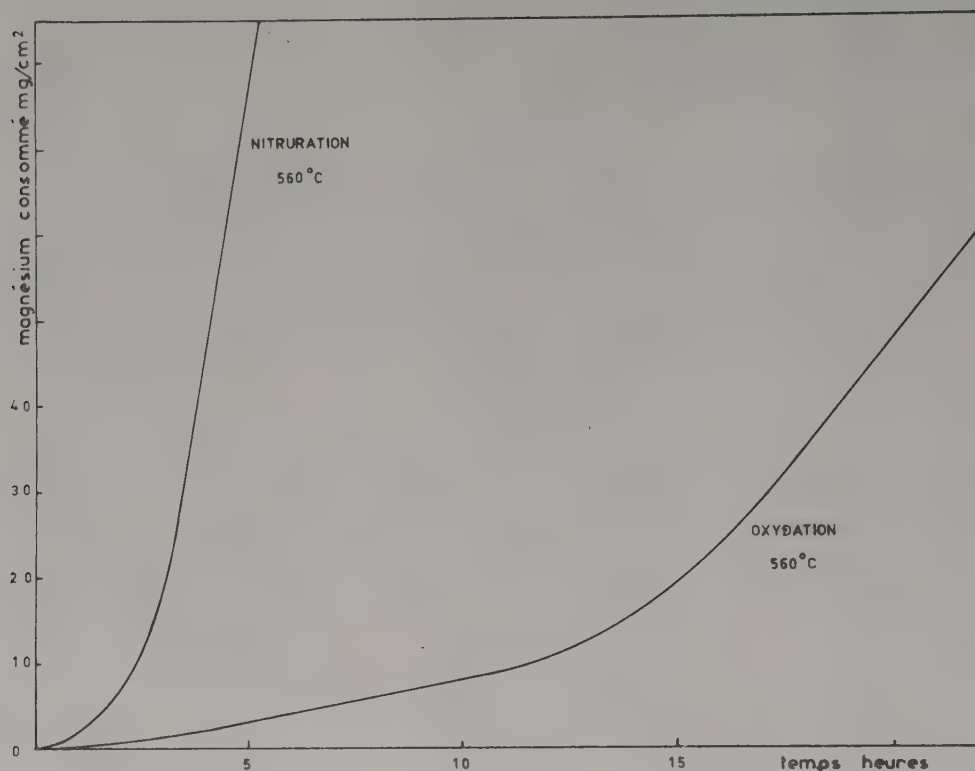


Figure 30. Comparaison entre les vitesses de consommation du magnésium par réaction avec l'azote ou l'oxygène purs.

Il est d'ailleurs connu depuis longtemps (46) que le nitrure de magnésium réagit vivement lorsqu'il est chauffé dans l'oxygène aux températures élevées.

Les données bibliographiques sur la cinétique de cette réaction dans le domaine de température qui nous intéresse, c'est-à-dire aux températures inférieures au point de fusion du métal, sont par contre pratiquement inexistantes. Nous savons seulement d'après BELIN (36) que l'oxydation du nitrure se produit dès 400°C et qu'elle devient très rapide dès 500°C ; à cette température le taux de transformation atteint 80 % au bout de 6 heures.

Aussi, pour préciser le rôle éventuel de la réaction d'oxydation du nitrure lors de l'action de l'air sur le magnésium nous avons déterminé ses paramètres cinétiques, en particulier en fonction des

conditions de formation du nitrure. Nous savons en effet qu'aux températures inférieures à 485°C, le nitrure résulte d'une réaction interfaciale alors qu'aux températures supérieures à 535°C il est dû à la fois à une réaction d'interface et à une réaction en phase vapeur.

Pour cette étude, nous sommes dans des conditions favorables, puisque par nitruration par l'azote pur il est facile de préparer des plaquettes compactes de nitrure. La réaction ne sera donc pas perturbée par l'oxydation de magnésium résiduel. De plus, la densité, donc la porosité du nitrure, doit être voisine de celle du nitrure formé par action de l'air à la même température et par suite le comportement de celui-ci en milieu oxydant, comparable.

Le nitrure de magnésium s'hydrolysant très rapidement à l'air, il est nécessaire d'éviter tout contact avec l'air ambiant et la présence d'humidité dans l'oxygène utilisé. Ces exigences nous amènent à conduire les expériences de la façon suivante :

Après nitruration complète du métal, la plaquette de nitrure obtenue est maintenue à l'intérieur de la thermobalance. L'azote est évacué, puis le nitrure dégazé par maintien sous une pression de 10^{-5} Torr pendant quelques heures à la température d'oxydation. Enfin, l'oxygène, après passage dans l'ensemble desséchant, est admis dans l'enceinte réactionnelle. Pour éviter le renouvellement des traces de vapeur d'eau éventuelles, les essais sont menés à volume constant. Compte tenu de la consommation de gaz lors de la réaction, le volume de l'enceinte est suffisant pour que la variation de pression soit négligeable.

Les essais d'oxydation sont menés à 560°C sous pression atmosphérique d'oxygène, sur des plaquettes de nitrure préparées à 560°C d'une part et 460°C d'autre part.

L'allure des isothermes d'oxydation et l'aspect des échantillons après réaction sont identiques quelle que soit la température de formation du nitrure.

Après une vingtaine d'heures d'oxydation à vitesse décroissante, la réaction suit un régime linéaire (figure 31). Aucune modification dans la cinétique n'est observée, même pour des maintiens isothermes supérieurs à 200 heures.

Au cours de la période initiale, le développement de la réaction peut assez bien être représenté par une loi parabolique (figure 32).

Après oxydation, l'échantillon reste bien compact ; il n'y a jamais décollement des produits.

L'analyse radiocristallographique indique que le seul composé formé est l'oxyde MgO cubique à paramètre cristallin normal.

Nous remarquons que la température de formation du nitrure qui ne joue aucun rôle sur l'allure des isothermes, n'influence pas non plus de façon sensible les valeurs moyennes de vitesse d'oxydation, aussi bien au cours de la période initiale ralentie qu'au cours du régime linéaire final (tableau XIV).

Des modifications de la température et de la pression partielle d'oxygène n'altèrent pas l'allure des isothermes et n'entraînent pas de variations notables de la valeur des constantes de vitesse. Les résultats d'oxydation sous pression atmosphérique à 535 et 585°C et dans l'air à 560°C, sur des échantillons de nitrure préparés à 560°C, sont en effet très proches de ceux obtenus à 560°C sous une atmosphère d'oxygène (tableau XV).

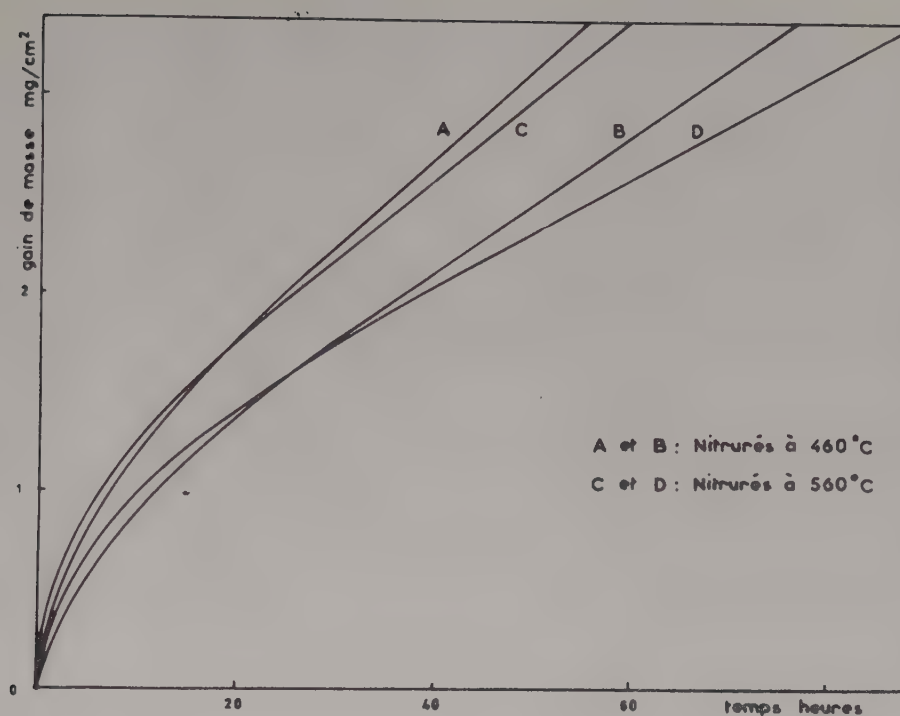


Figure 31. Oxydation à 560°C de plaquettes de nitrure

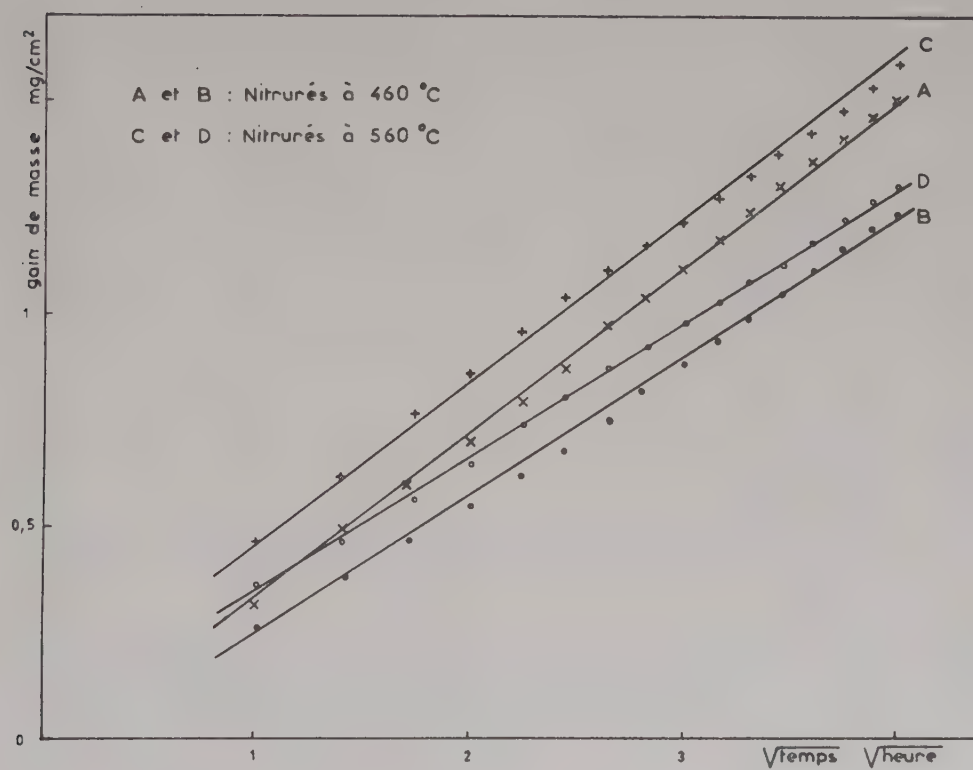


Figure 32. Oxydation à 560°C de plaquettes de nitrure

Tableau XIV

Température de nitruration	Constantes du régime parabolique $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$	k_p moyen $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$	Constantes du régime linéaire $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$	k_l moyen $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$
560°C	290	340 ± 50	33	35 ± 9
	390		44	
	320		26	
	300		28	
460°C	330	340 ± 40	42	40 ± 8
	300		35	
	360		32	
	380		48	

Tableau XV

Conditions d'oxydation	Constantes k_p du régime parabolique $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$	Constante k_l du régime linéaire $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$
T = 535°C $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$	310	29
T = 585°C $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$	350	42
T = 560°C $P_{\text{O}_2} = 1/5 \text{ atm}$	330	31
T = 560°C $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ pour 4 essais	$290 < k_p < 390$	$26 < k_l < 44$

Ainsi, nous ne pouvons espérer atteindre une précision significative de la variation des paramètres cinétiques de la réaction en fonction de la température et de la pression et donc pouvoir élucider les mécanismes de la réaction. Néanmoins, quoique fragmentaire, cette étude permet de comparer la vitesse d'oxydation du nitrure aux vitesses de nitruration et d'oxydation du métal. En particulier, nous pouvons noter que la vitesse de consommation du nitrure par oxydation est beaucoup plus faible que sa vitesse de formation. La figure 33 sur laquelle sont reportées les quantités de nitrure formé ou consommé, en fonction du temps, suivant l'une ou l'autre de ces deux réactions, rend bien compte de cette différence.

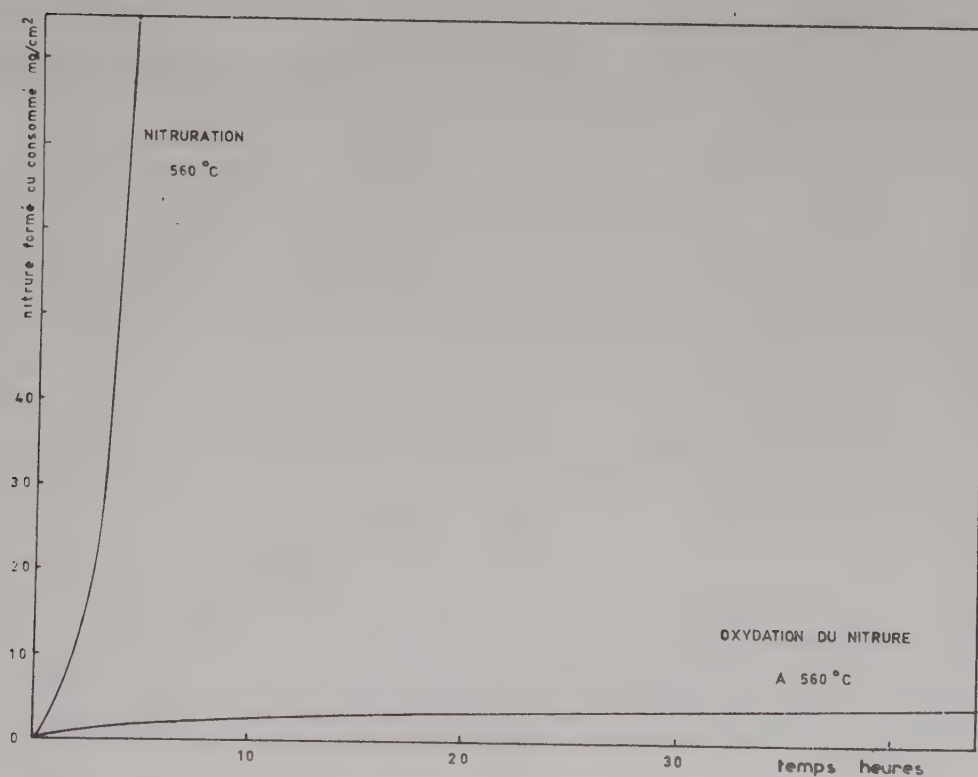


Figure 33. Comparaison entre la vitesse de formation du nitrure par nitruration du magnésium par l'azote chimique et celle de la consommation de ce composé par oxydation par l'oxygène pur.

2.3 - Influence du traitement de surface sur la réaction air-magnésium

L'étude de la nitruration a mis en évidence l'influence du mode de préparation de surface du métal et montré en particulier le rôle du film de préoxydation sur la cinétique réactionnelle. C'est pourquoi, avant d'entreprendre l'étude détaillée de la réaction air-magnésium, nous avons précisé l'influence de l'état de surface du magnésium sur celle-ci. Pour cela, nous comparons les résultats obtenus par action de l'air sur des échantillons ayant subi soit le seul polissage mécanique, soit un traitement de recuit sous vide avec évaporation de métal après polissage mécanique.

Les cinétiques de réaction sont irrégulières et différentes pour les deux séries d'expériences.

Pour les échantillons ayant subi le traitement thermique, l'allure générale des isothermes montre une succession irrégulière d'accélération et de ralentissements (figure 34).

Pour les échantillons polis mécaniquement, les isothermes présentent au contraire une allure générale continue ; on peut cependant distinguer trois périodes : une période d'induction de durée variable, une accélération et enfin une période très ralentie (figure 35).

L'aspect des échantillons après réaction est différent dans les deux cas.

Après oxydation sur traitement thermique, les échantillons sont recouverts d'une couche résistante, non uniforme tant dans le relief que dans la coloration. Des zones constituées d'un composé noir se dessinent même parfois en surimpression (planche VIII).

Après oxydation sur polissage mécanique, une couche blanche et friable recouvre une couche sombre adhérente au métal. L'importance de la couche blanche augmente avec la température ; à 535°C elle est localisée seulement au bord des plaquettes mais à 585°C elle s'étend à toute la surface (planche IX).

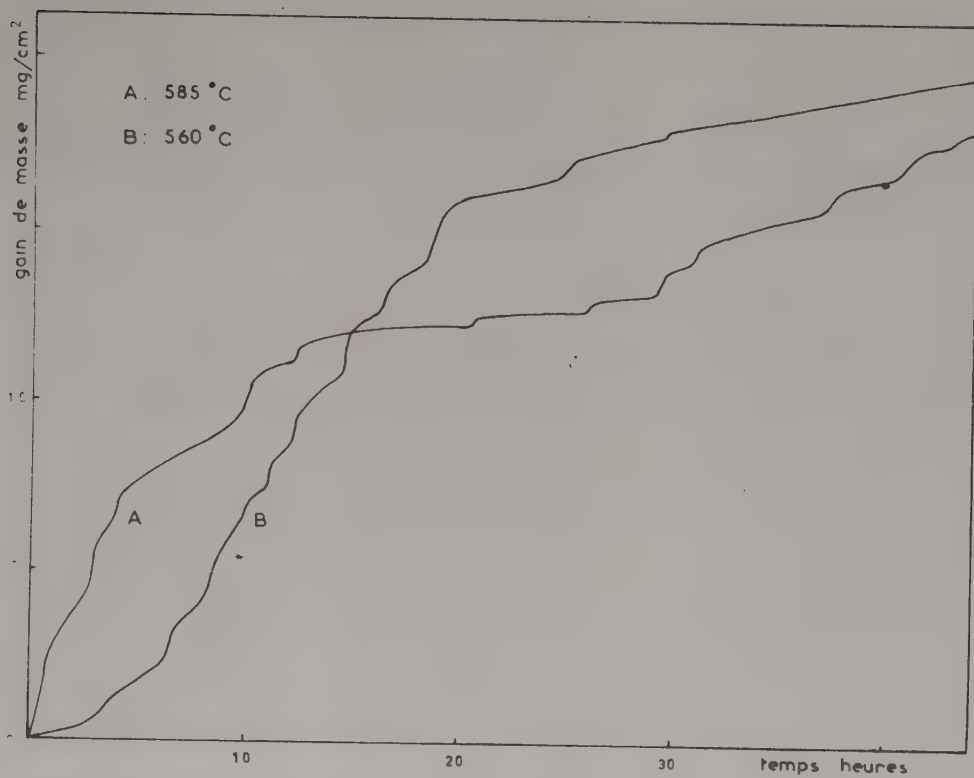


Figure 34. Réaction avec l'air après traitement thermique.

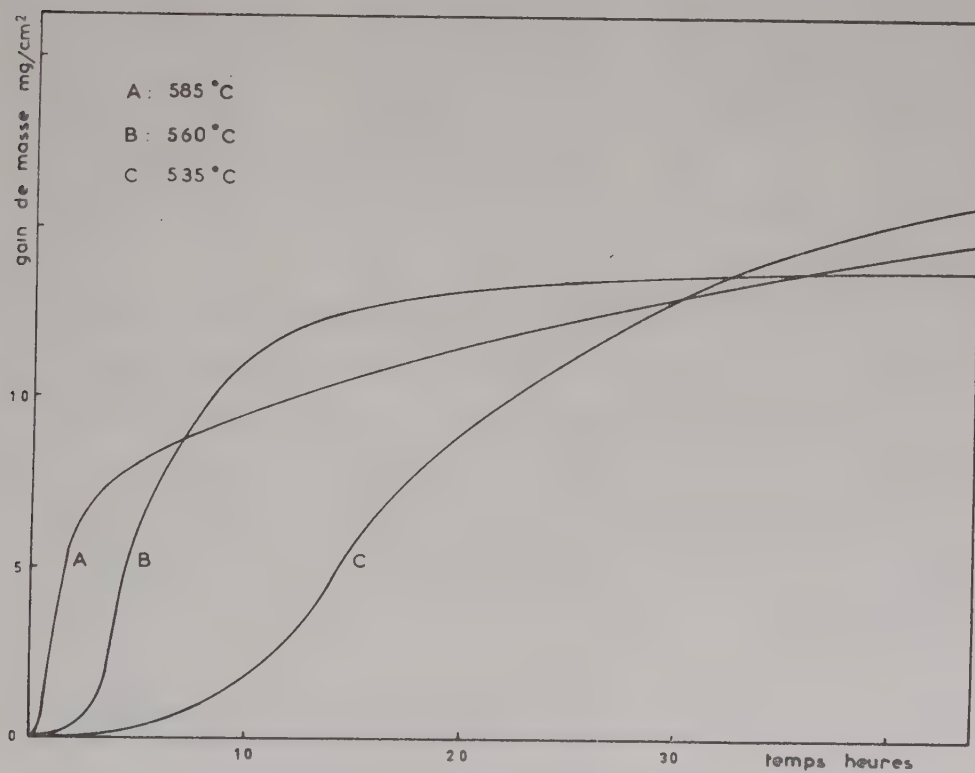


Figure 35. Réaction avec l'air après polissage mécanique.

Quel que soit le mode de préparation utilisé, l'analyse radiocristallographique indique que les seuls composés formés sont l'oxyde MgO et le nitrure Mg_3N_2 .

La proportion d'azote fixé par rapport à la prise de masse globale est de l'ordre de 20 % après polissage mécanique (tableau XVI) alors qu'elle dépasse 30 % après traitement thermique.

Tableau XVI

Température °C	Durée de l'essai Heures	Gain de masse mg	Masse d'azote mg	Proportion d'azote %
585	160	122	33	27
	20	45	10	22
560	45	82	19	23
	40	122	26	21
535	121	110	21	19

La reproductibilité des résultats est également mauvaise pour les deux conditions de préparation des échantillons. Si dans chaque cas, pour plusieurs essais à une même température, l'allure générale des isothermes de gain de masse est identique et l'aspect des échantillons comparable, par contre, les durées des diverses périodes et les vitesses de réaction sont très variables (figures 36 et 37).

Nous observons donc, comme pour la nitruration seule, une

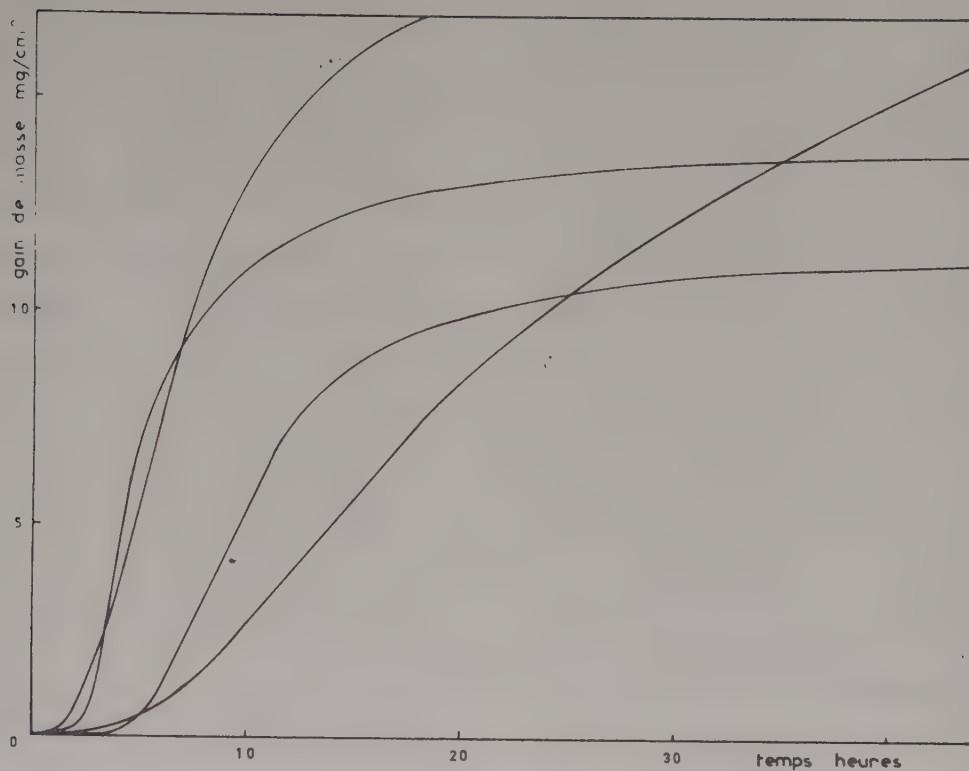


Figure 36. Réaction avec l'air après polissage mécanique.
Reproductibilité à 560°C.

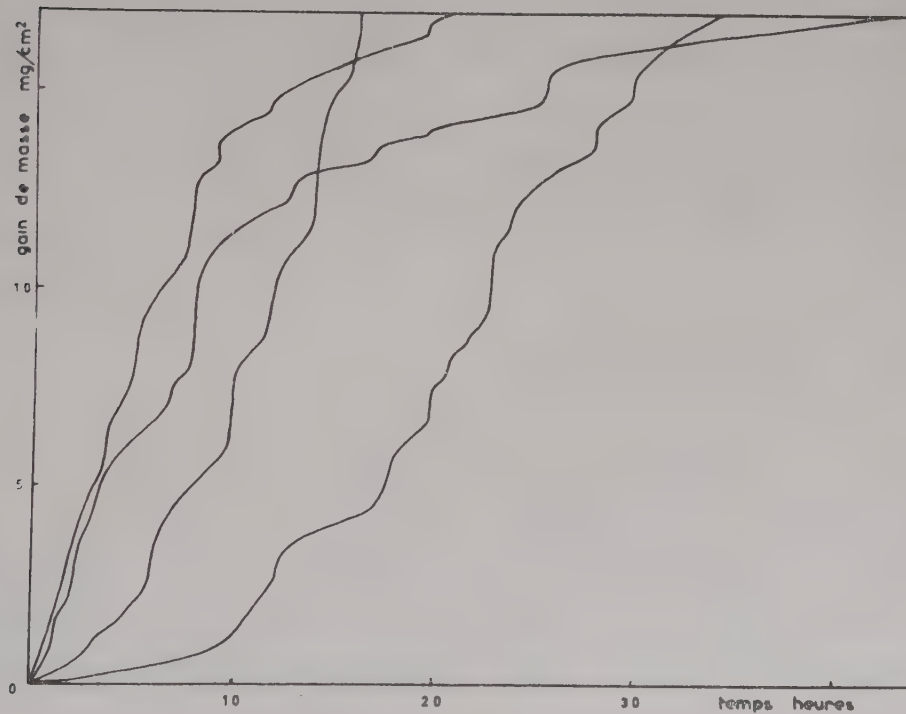


Figure 37. Réaction avec l'air après traitement thermique.
Reproductibilité à 560°C.

influence du mode de préparation de surface des échantillons, sur la réaction air-magnésium. L'effet le plus net est, comme pour l'action de l'azote pur, l'existence d'une période d'induction. Celle-ci est évidemment due au film de préoxydation existant à la surface du métal après le polissage. Le rôle de ce film se manifeste encore en cours de réaction ; celle-ci étant plus régulière et plus uniforme lorsqu'il n'a pas été détruit. En présence du mélange oxygène-azote, il est vraisemblable que ce film compact croît dans sa plus grande partie par diffusion cationique d'oxygène. Ceci explique la relative régularité de la cinétique et l'aspect uniforme des échantillons. C'est pour cette raison également que pour les échantillons oxydés dans ces conditions la proportion de nitrure est inférieure à celle qui est présente dans les échantillons pour lesquels le film de préoxydation a été préalablement détruit par le traitement thermique. En effet, le métal ne peut réagir directement avec l'air que par les fissures créées dans le film protecteur par les contraintes qui s'y développent au cours de sa croissance.

Pour étudier l'action de l'air sur le magnésium, nous avons donc retenu la préparation de surface par traitement thermique sous vide. Dès cette étude préliminaire, nous pouvons préciser les grands traits de cette réaction qui apparaît très irrégulière, peu reproductible et peu contrôlable. L'étude cinétique en est bien sûr d'autant plus difficile et imprécise.

2.4 - Etude de l'oxyde noir

L'étude du composé noir présent après réaction du magnésium avec l'air et avec l'azote commercial s'est avérée délicate, car il n'a pas été possible de l'isoler. En effet, toutes les solutions qui attaquent l'oxyde blanc et le nitrure dissolvent également l'oxyde noir. Par extraction manuelle des grains noirs formés en relief sur les échantillons après réaction avec l'air, des quantités

non négligeables d'oxyde blanc, de nitrure et même de magnésium sont également entraînées. Par suite, la détermination de la composition de cette phase par dosage chimique n'a pu être réalisée. Par conséquent, l'examen de ce composé est limité à une étude radiocristallographique et à l'analyse par observation directe des réactions nucléaires.

2.4.1 - Etude radiocristallographique

Les examens sont effectués soit en montage par réflexion sur les plaquettes ayant réagi avec l'air, soit en montage par transmission sur les particules noires séparées manuellement des autres produits de la réaction.

Les clichés de diffraction X ne révèlent que la présence de MgO, et parfois de Mg_3N_2 , en montage par réflexion. En transmission des raies faibles correspondant au nitrure Mg_3N_2 et au magnésium s'ajoutent à celles de l'oxyde. La présence de ces raies indique que la séparation des divers constituants est imparfaite.

Une étude de variation de paramètre effectuée sur des clichés obtenus en montage SEEMAN-BOHLIN en utilisant NaCl comme étalon interne donne les résultats suivants, pour le paramètre a de ce système cubique :

- pour MgO $a = 4,198 \pm 0,003 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- pour le composé noir $a = 4,201 \pm 0,003 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Ainsi, vu la sensibilité de nos mesures, nous ne pouvons conclure que le composé noir et l'oxyde normal MgO possèdent un paramètre cristallin différent. Ceci rejoint des résultats de PASKLEY (47) et ceux de SHISHAKOV (48) qui n'ont noté aucune variation nota-

ble entre le paramètre de l'oxyde noir compact et celui de l'oxyde blanc obtenus par oxydation dans l'oxygène pur. PETRU (49) lors de l'oxydation ménagée de poudre de magnésium par l'air observe la présence d'un corps noir de composition voisine de Mg_2O . Cette phase présente un diagramme de diffraction X totalement différent de celui de l'oxyde de magnésium MgO et ne peut en aucun cas correspondre au composé noir que nous rencontrons. D'ailleurs, pour le caractériser nous adopterons désormais l'appellation "oxyde noir".

2.4.2 - Analyse par observation directe des réactions nucléaires

Pour la commodité des manipulations, l'étude de l'oxyde noir est entreprise sur des plaquettes ayant réagi avec l'azote commercial en régime statique. Ce type d'échantillon est le mieux adapté car la surface est recouverte d'une couche compacte noire très fine (moins de $2\ \mu$) et l'oxyde blanc ne s'y trouve qu'en très faible quantité.

Un des spectres d'énergie obtenus est représenté sur la figure 38. Les pics qui y sont visibles sont caractéristiques des éléments légers localisés dans la couche analysée. On note la présence de silicium, de carbone, d'oxygène et d'azote qui se retrouvent dans tous les échantillons analysés.

Le silicium et le carbone ne sont présents qu'en très faible quantité. Ils correspondent certainement aux particules d'abrasif incorporées dans le magnésium lors du polissage au carbure de silicium et à la pâte diamantée. D'ailleurs les teneurs en carbone et l'élargissement du pic C^{12} (d, p) C^{13} rappellent les résultats rencontrés antérieurement pour d'autres métaux oxydés après polissage mécanique (50).

L'oxygène est l'élément le plus abondant. Cependant, en l'absence de toute donnée sur les relations parcours - énergies dans

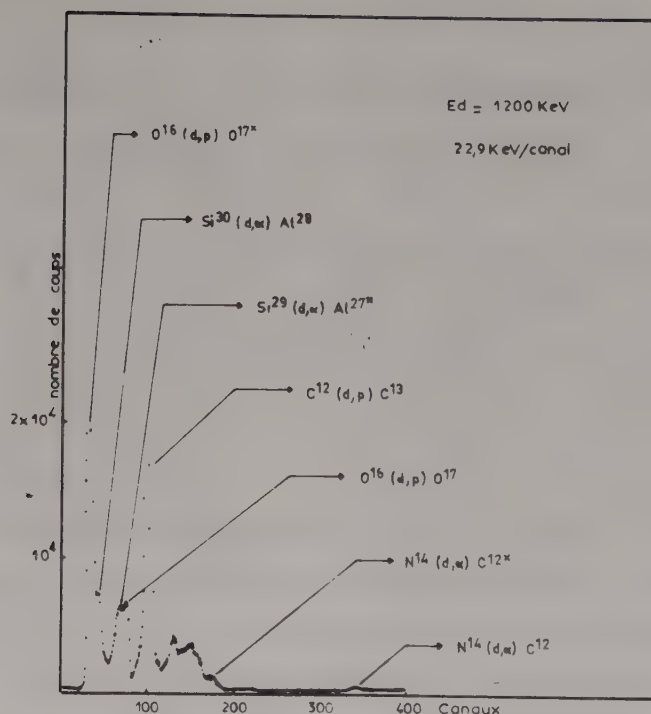


Figure 38. Spectre d'énergie correspondant à une plaquette de magnésium ayant réagi à 535°C avec l'azote commercial en régime statique.

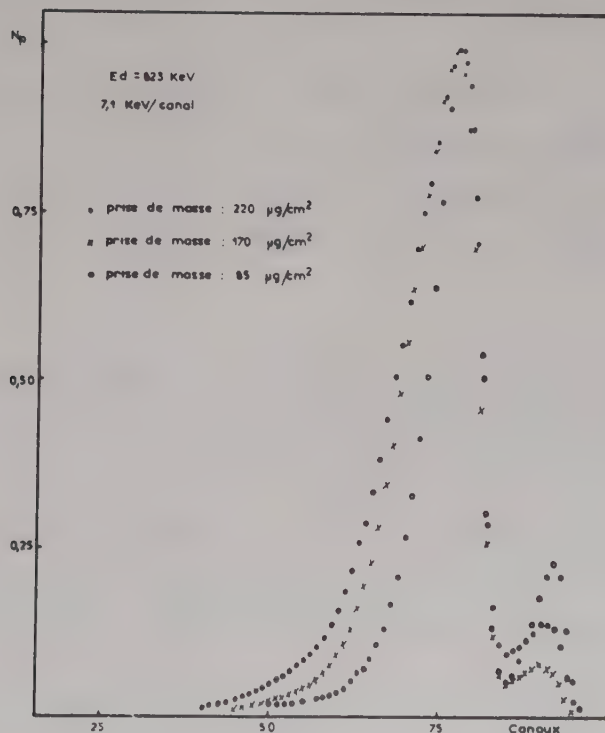


Figure 39. Spectres normalisés de protons $O^{16} (d, p) O^{17}$ et $O^{16} (d, p) O^{17*}$ correspondant à des plaquettes de magnésium ayant réagi avec l'azote commercial en régime statique

l'oxyde de magnésium, il n'a pu être dosé quantitativement. L'importance relative des spectres normalisés (figure 39) indique pourtant que les teneurs de cet élément varient dans le même sens que la prise de masse globale. Un calcul approximatif a tout de même permis de préciser que l'épaisseur des zones où l'oxygène est localisé est de l'ordre des épaisseurs calculées d'après l'augmentation de masse. Ceci indique que l'oxygène est présent dans toute la couche constituée par les produits de la réaction.

Pour l'azote, il est possible de déterminer avec précision sa teneur, par comparaison des résultats obtenus sur une cible mince de nitrure de tantale utilisée comme référence. Les valeurs rassemblées dans le tableau XVII montrent que la proportion d'azote par rapport à la prise de masse totale est faible. Cependant, le déplacement des pics relatifs à l'azote N^{14} vers les basses énergies indique que cet élément ne se trouve pas en surface mais en profondeur dans la couche noire. Il n'est malheureusement pas possible de préciser l'épaisseur et la position exacte de la zone où il est concentré.

Ces analyses par observation directe des réactions nucléaires ont donc montré que l'oxyde noir contient presque exclusivement de l'oxygène ; l'azote est présent en faible quantité et il est localisé au voisinage de l'interface métal - produits.

Tableau XVII

Température de réaction °C	Prise de masse totale $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Teneur en azote $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Proportion d'azote %
535	220	4,2	1,9
535	85	2,3	2,7
510	170	2,6	1,5

Ainsi, les résultats relatifs à l'étude de l'oxyde noir :

- variation nulle ou très faible du paramètre cristallin par rapport à celui de MgO
 - localisation de l'azote près de l'interface magnésium - produits
- permettent seulement de formuler quelques hypothèses.

- Soit que l'oxyde noir ne contient pas d'azote ; il est, comme l'ont déjà proposé LEONTIS (12) et GREGG (5), non stoechiométrique par excès de métal. L'excès de magnésium inséré dans le réseau serait insuffisant pour entraîner une variation sensible du paramètre cristallin. D'ailleurs FAIVRE (51) observe une variation très faible du paramètre de l'hydrate noir de magnésium par rapport à celui de l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bien que l'excès de métal atteigne 6 % en atome.

Dans ce cas l'azote décelé proviendrait d'une fine couche interne de nitrure située à l'interface magnésium - couche d'oxydation.

- Soit que l'azote est présent dans toute la couche noire, mais sa concentration présente un gradient très marqué sur une faible épaisseur au voisinage du métal. Un tel modèle peut être schématisé comme le montre la figure 40.

Ce modèle est bien supporté par la répartition de l'azote déterminée par analyse nucléaire et permet de plus d'expliquer la diffusion de l'azote à travers la couche compacte noire. Pour que l'azote puisse diffuser jusqu'au métal à travers la couche noire, si celle-ci n'est pas poreuse, il est nécessaire en effet que la concentration d'azote à l'interface oxyde poreux - oxyde compact ne soit pas nulle.

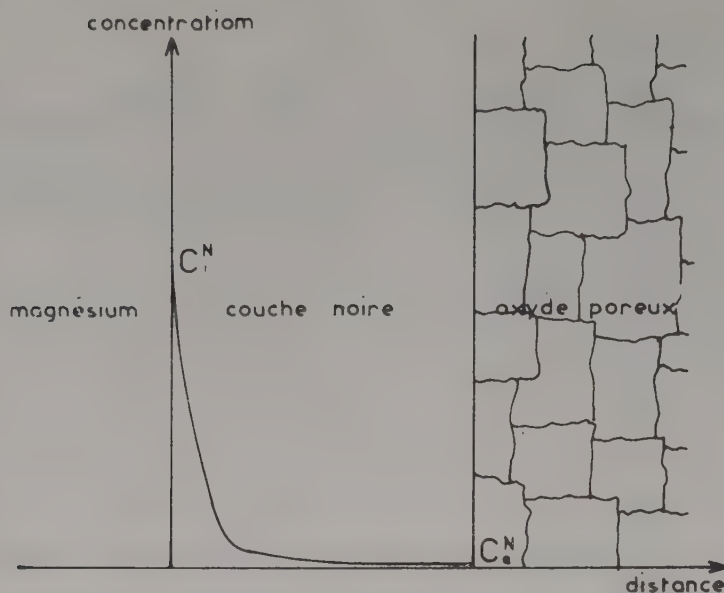


Figure 40. Schéma représentant la répartition d'azote dans la couche noire formée sur le magnésium après réaction avec l'azote commercial en régime statique

3 - ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION AIR - MAGNESIUM

3.1 - Résultats expérimentaux

Tous les résultats que nous allons mentionner proviennent d'essais effectués à 560 et 585°C à partir de plaquettes de magnésium ayant subi le traitement thermique sous vide avant réaction.

3.1.1 - *Allure des isothermes*

La figure 41 représente l'allure générale des isothermes de gain de masse obtenues par action de l'air sur le magnésium. Deux périodes successives sont visibles.

Première période

Elle est caractérisée par une évolution très irrégulière de la prise de masse en fonction du temps. Des étapes de durée variable à vitesse différente se succèdent. Les variations de vitesse sont

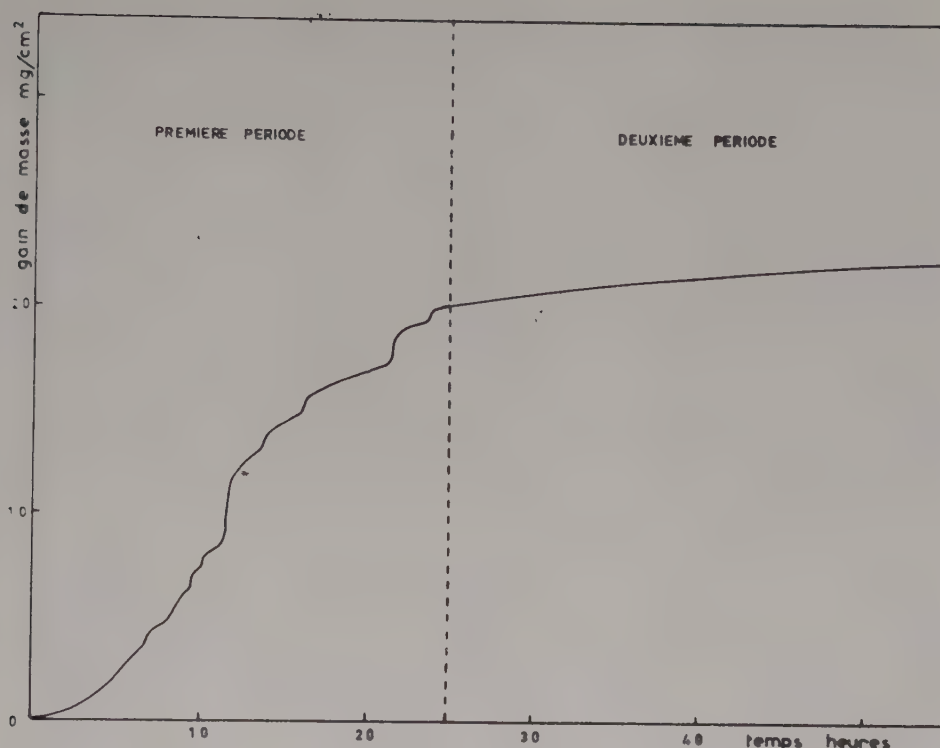


Figure 41. Allure générale d'une isotherme de gain de masse obtenue par réaction du magnésium avec l'air après traitement thermique

brusques et très marquées : en moins de 5 minutes, la valeur de la vitesse peut être modifiée par un facteur supérieur à 30.

Malgré l'existence de nombreuses accélérations, cette période présente une allure moyenne légèrement ralentie.

Deuxième période

Au bout d'un certain temps, la réaction se ralentit considérablement et se poursuit de façon beaucoup plus régulière. Des accélérations ne sont plus que rarement observées et dans ce cas elles sont peu accentuées.

Au cours de cette période la vitesse est légèrement décroissante.

Sur les figures 42 et 43 sont reportées des isothermes de gain de masse correspondant à des essais effectués à 585 et 560°C.

Nous constatons que si leur allure générale est toujours la même, elles sont très différentes quantitativement d'un essai à l'autre à une même température. Les accélérations de la réaction sont très irrégulières et les vitesses très variables. De même, le passage à la seconde période ralentie est imprévisible et non reproductible. La figure 44 permet de mieux juger de l'irrégularité de la réaction.

Il n'est d'ailleurs pas surprenant qu'une cinétique de réaction aussi irrégulière ne soit pas reproductible et que seule l'allure générale de la variation de masse soit conservée.

Cette irrégularité qui rend par ailleurs la cinétique totalement incontrôlable apparaît comme un caractère fondamental de la réaction du magnésium avec l'air et nous verrons qu'elle se retrouve dans la morphologie des couches d'oxydation.

A cause de la mauvaise reproductibilité, l'étude en fonction de la température perd toute signification. En effet, les isothermes de gain de masse se recouvrent d'une température à l'autre dans un large domaine. Ainsi, les courbes obtenues à 535 et 610°C recouvrent celles publiées ici pour 560 et 585°C. C'est pourquoi nous avons limité notre étude à ces deux dernières températures, nous attachant surtout à élucider les mécanismes de la réaction par l'étude morphologique des couches d'oxydation.

3.1.2 - Influence de la composition des mélanges oxygène - azote

Nous avons élargi l'étude de l'action de l'air sur le magnésium à des mélanges oxygène - azote de compositions différentes,

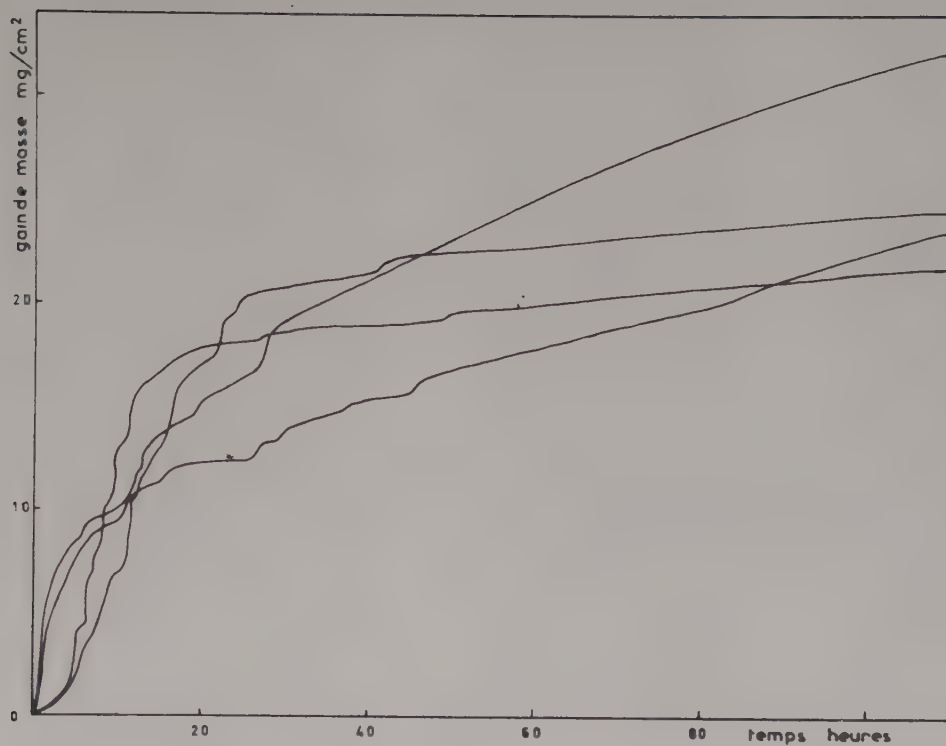


Figure 42. Réaction avec l'air à 585°C après traitement thermique.

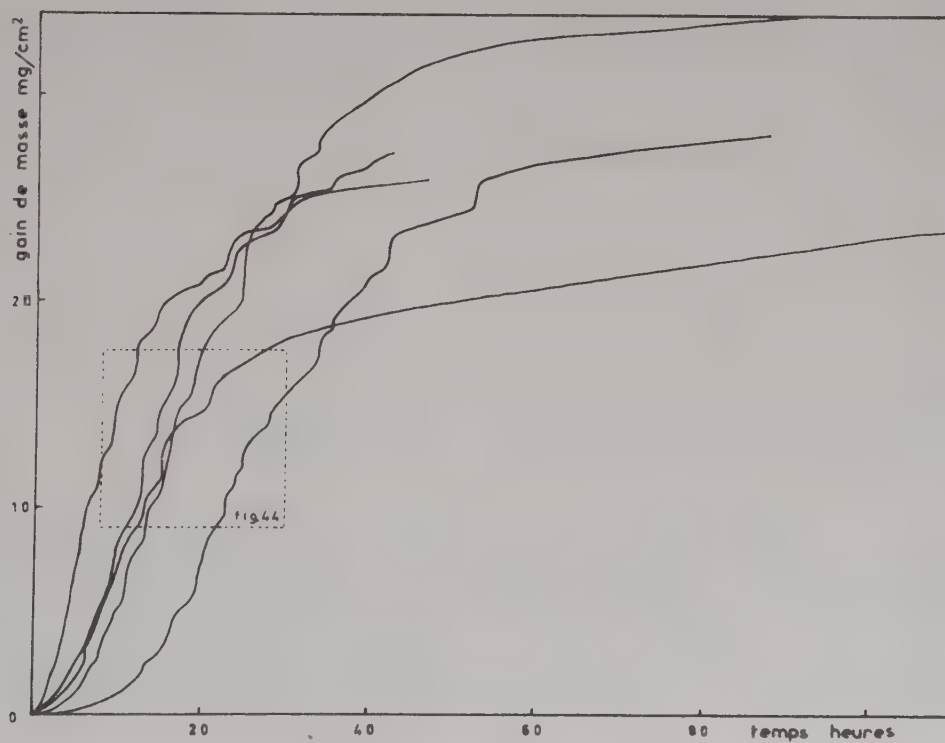


Figure 43. Réaction avec l'air à 560°C après traitement thermique.

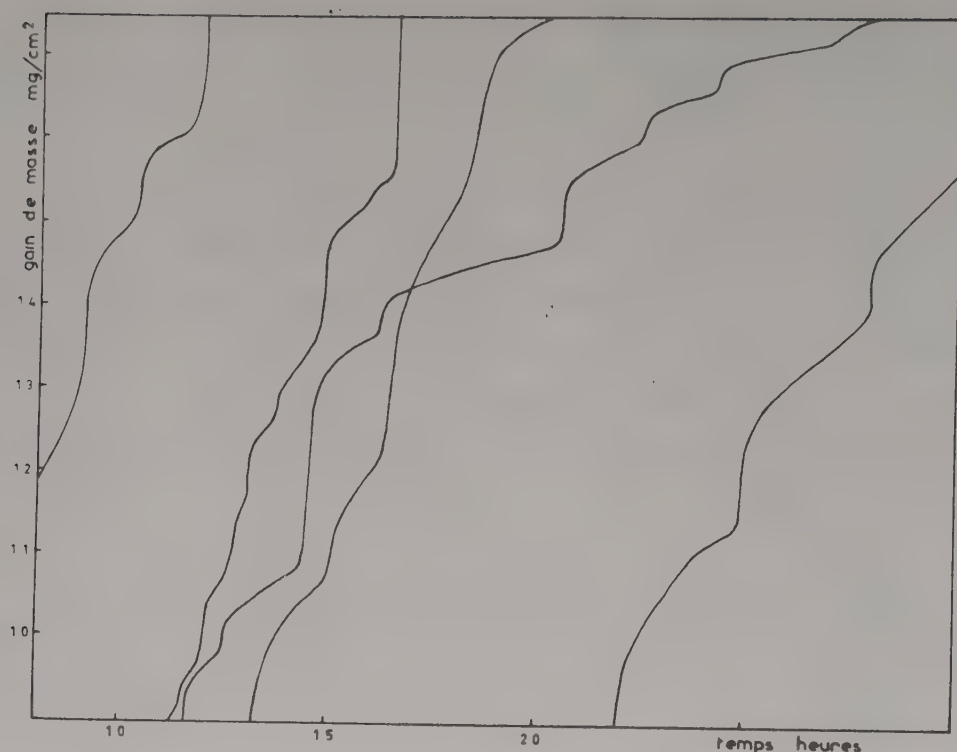


Figure 44. Réaction avec l'air à 560°C après traitement thermique.

soit 10 et 50 % d'oxygène, aux mêmes températures : 560 et 585°C.

Des isothermes obtenues à 560°C sont représentées sur la figure 45.

L'allure cinétique est la même, quelle que soit la composition du mélange réagissant. On observe toujours une période rapide où la croissance s'effectue par accélérations successives et une période lente où le gain de masse est plus régulier.

Comme pour l'air, la cinétique de réaction est peu reproductible quantitativement. Nous pouvons néanmoins conclure que la composition du mélange oxygène - azote ne semble pas changer notablement l'ordre de grandeur des vitesses moyennes. Ceci est d'ail-

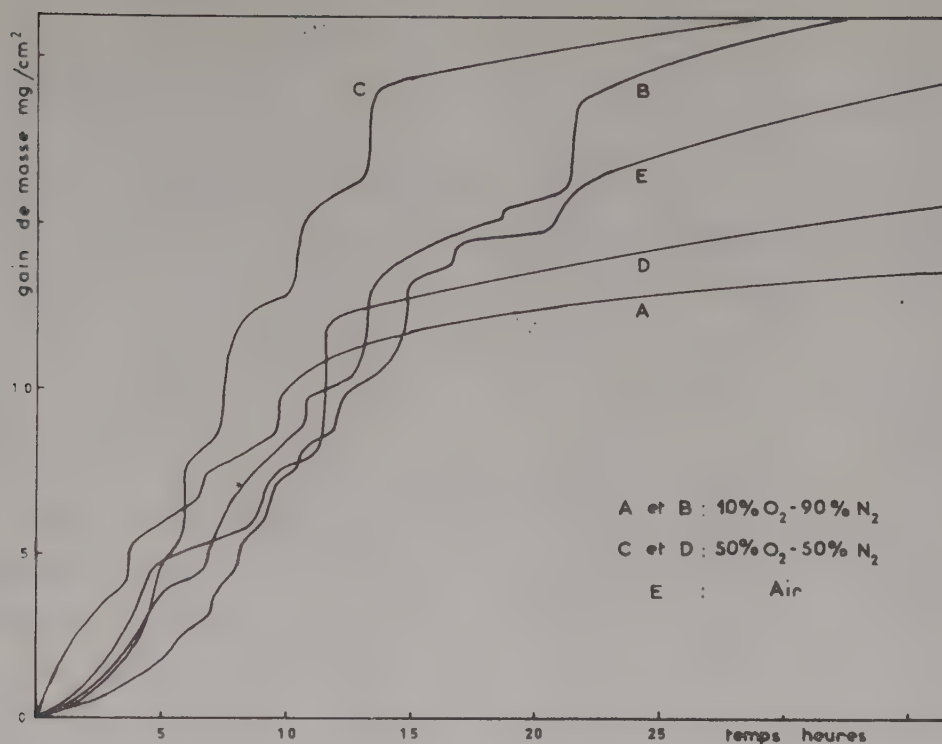


Figure 45. Réaction avec divers mélanges oxygène - azote à 560°C .

leurs confirmé par l'étude des couches d'oxydation. L'aspect morphologique de ces couches est le même dans tous les cas et nous verrons que la composition du mélange oxydant n'influence pas non plus les proportions de nitrure et d'oxyde formés.

3.1.3 - Etude des produits

Les observations faites au cours de cette étude sont relatives aux essais effectués avec les trois mélanges utilisés à 560 et 585°C . Aucune différence nette n'étant apparue pour ces différents cas, en ce qui concerne la nature des produits et la morphologie des échantillons, nous commenterons indifféremment les résultats correspondant à chacune des conditions.

a. Nature des produits

Au cours de l'étude préliminaire, nous avons montré que la formation d'une phase ternaire de type oxynitrure est très improbable. Les seuls produits de la réaction sont l'oxyde MgO et le nitrure Mg_3N_2 qui apparaissent simultanément dès le début de la réaction.

Les examens radiocristallographiques en montage par réflexion effectués sur les plaquettes après réaction n'indiquent généralement que la présence d'oxyde. Si des raies correspondant au nitrure sont parfois notées, leur intensité est toujours faible. Cela signifie que le nitrure est toujours localisé sous une couche externe d'oxyde. La suite de cette étude va permettre de préciser la répartition de ces deux composés.

b. Etude morphologique

Après réaction, les échantillons présentent toujours un aspect très irrégulier, tant dans le relief que dans la coloration.

La surface externe est généralement mouchetée, on distingue côte à côte des zones d'importance variable qui peuvent être blanches, grises, bleutées et même noires (planches VIII et X).

Ces différentes zones ne constituent pas une surface uniforme mais dessinent au contraire un relief prononcé. Les parties colorées sont généralement surélevées par rapport au niveau moyen de la surface (planche XIa, b et c). Dans certains cas, on observe des excroissances si marquées qu'elles semblent comme posées sur l'échantillon bien qu'elles y adhèrent parfaitement (planches XI d et XII a et b). Ce sont d'ailleurs ces grains noirs en surimpression que nous avons retenu pour l'étude radiocristal-

lographique de l'oxyde noir.

Par décollement des produits du substrat, on peut voir que l'interface interne possède la coloration jaune orangé du nitrure de magnésium.

L'examen métallographique de coupes permet de préciser la répartition des deux composés dans la couche de produits. Malheureusement, à cause de l'hydrolyse très rapide du nitrure, les conditions de réalisation et d'observation de ces coupes sont très défavorables. En effet, l'utilisation de lubrifiants anhydres comme le benzène ou l'huile de vaseline desséchée par stockage en présence de fils de sodium ne permet pas d'obtenir des coupes de qualité satisfaisante. De plus, nous avons dû renoncer à l'emploi d'abrasifs de faible granulométrie car la durée de polissage devient trop grande et l'hydrolyse est alors catastrophique. Ainsi, pour l'observation, les échantillons sont uniquement polis grossièrement à sec au papier abrasif à base de carbure de silicium de forte granulométrie (n° 150).

Dans ces conditions, compte tenu de l'échauffement provoqué par le frottement et de la teneur hydrométrique de l'air ambiant, l'hydrolyse est souvent telle que l'examen des coupes n'est pas significatif. De plus, à cause de la violence du procédé, les constituants de la couche sont fréquemment arrachés. Par conséquent, les observations possibles sont rares. Même dans ces cas, nous n'observons pas le nitrure lui-même mais l'oxyde résultant de son hydrolyse. Néanmoins, grâce à sa compacité différente de celle de l'oxyde formé directement au cours de la réaction au magnésium, sa coloration n'est pas la même et la distinction est possible. En lumière polarisée, les zones d'oxyde apparaissent très foncées alors que les zones correspondant aux nitrures sont plutôt grisâtres.

Malgré toutes ces difficultés de réalisation et d'examen,

nous arrivons à des observations significatives et bien représentatives de l'arrangement des composés car toutes les coupes sont identiques à celles représentées sur les planches XIII et XIV.

La couche d'oxydation est une succession de plusieurs sous-couches alternées constituées soit de nitrure soit d'oxyde. Côté métal, c'est toujours une strate de nitrure qui est visible alors qu'à l'extérieur, nous notons toujours la présence d'une strate d'oxyde.

A cause de la détérioration des échantillons au cours du temps par l'hydrolyse rapide du nitrure, il est difficile de déterminer exactement le nombre et l'épaisseur des différentes sous-couches. Nous pouvons néanmoins observer des variations considérables d'un essai à l'autre et parfois même pour différents endroits d'un même échantillon.

Il n'apparaît pas de relation évidente entre la stratification des couches et l'avancement de la réaction. Au contraire, l'arrangement respectif des strates successives d'oxyde et de nitrure ne semble pas dépendre de ce paramètre. En effet, pour des prises de masse du même ordre de grandeur et même lorsque l'allure cinétique moyenne de la réaction est très voisine, nous observons parfois une stratification fine, parfois une stratification plus grossière.

On retrouve donc dans la morphologie des couches d'oxydation les irrégularités de la cinétique de réaction ; la stratification étant certainement liée au régime d'accéléérations successives non reproductibles.

Dans tous les cas, l'épaisseur des sous-couches n'est pas uniforme ; le long de chacune d'elles, il y a une succession de renflements et de rétrécissements plus ou moins marqués. Il en résulte que la direction générale des diverses strates n'est pas parallèle

à l'interface métal-produits mais qu'au contraire on note la présence de nombreuses ondulations.

c. Proportions de nitrure et d'oxyde

Pour préciser le rôle respectif de la nitruration et de l'oxydation au cours de la réaction air-magnésium, il est indispensable de suivre l'évolution des proportions relatives de nitrure et d'oxyde dans les produits, au fur et à mesure de son avancement. Pour déterminer ces valeurs, nous dosons l'azote présent dans les échantillons après des essais de durée variable. Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII

Conditions	Durée de l'essai h	Gain de masse mg	Quantité d'azote dosé mg	Proportion d'azote %	Proportion de nitrure %	Proportion de magnésium combiné à l'azote %
Air 610°C	18	155	65	42	51	56
Air 585°C	39	108	37	40	49	54
	120	128	28	22	29	33
	64	136	50	37	46	51
	138	99	24	24	31	35
	100	110	34	31	39	44
Air 560°C	42	120	45	38	47	52
	42	139	60	43	52	57
	63	119	40	34	43	47
	15	56	22	39	48	52,5
	88	90	29	32	41	45
	150	155	39	25	33	37
	87	129	37	29	37	41
	143	107	24	22	29	33
Air 535°C	66	75	26	35	43,5	48
	140	89	24	27	34,5	39
Mélange 10% O ₂ 90% N ₂	42	89	32	36	44	49
	39	122	31	25	33	37
	70	49	13	27	34,5	39
Mélange 50%O ₂ -50%N ₂	60	150	48	31	39	44

Nous pouvons remarquer que la composition du mélange gazeux et la température de réaction ne semblent pas, comme pour l'allure cinétique et la morphologie des couches, influencer les proportions d'oxyde et de nitrure formés.

Sur les figures 46 et 47 sont représentées les isothermes de gain de masse obtenues par action de l'air à 560 et 585°C correspondant aux échantillons dosés. Sur chacune d'elles, nous avons reporté le pourcentage de nitrure présent.

A cause de la mauvaise reproductibilité, nous ne pouvons pas, comme pour la nitruration, considérer que ces valeurs correspondent à différents points d'une même isotherme représentative. Cependant, nous notons que la proportion de nitrure formé est beaucoup plus importante au cours de la première période qu'au cours de la seconde. A cause du grand nombre de dosages effectués et de la nette différence entre les pourcentages de nitrure dans ces deux parties de l'isotherme moyenne, nous pensons pouvoir conclure que ce composé est consommé progressivement au cours de la période ralentie.

3.2 - Influence de la présence de traces d'eau

Nous avons présenté ci-dessus un ensemble de résultats comparables. Nous les avons attribués à la réaction du magnésium avec l'air sec. En effet, nous avons constaté la très grande influence des traces de vapeur d'eau résiduelles dans le gaz. Ainsi, à la suite de légères modifications de conditions expérimentales (changement de cylindre de gaz par exemple), nous avons souvent obtenu des résultats pouvant être rassemblés dans une seconde série se caractérisant par une cinétique et un aspect des échantillons différents de ceux mentionnés jusqu'ici.

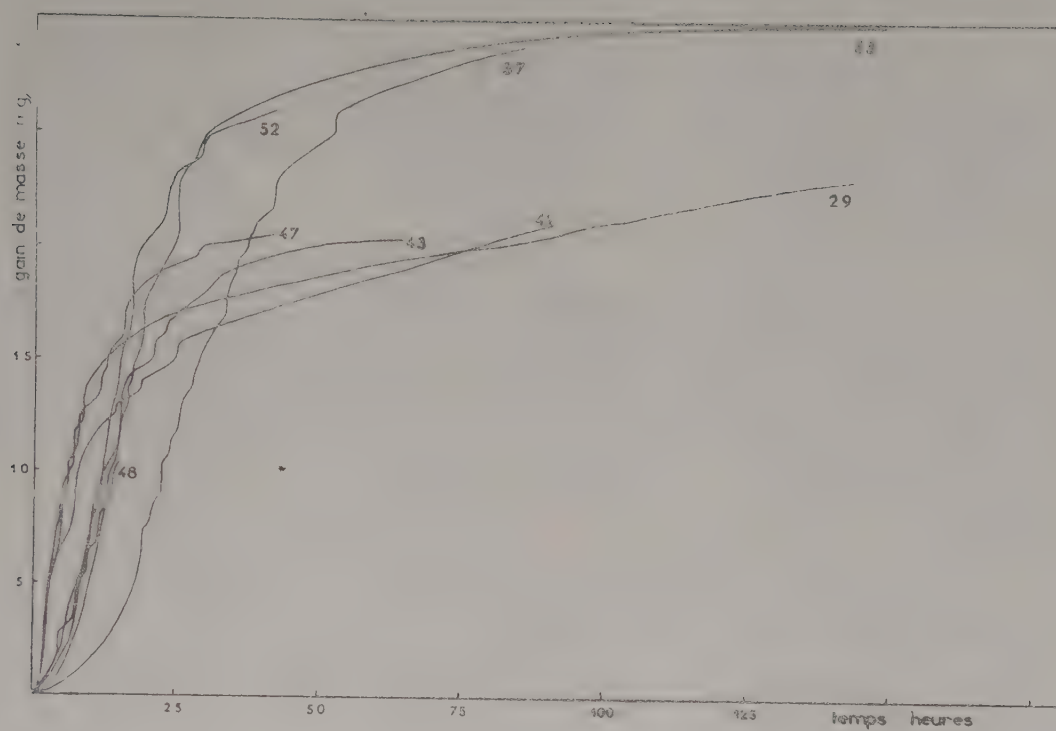


Figure 46. Réaction avec l'air à 560°C après traitement thermique.
Pourcentage de nitrure formé.

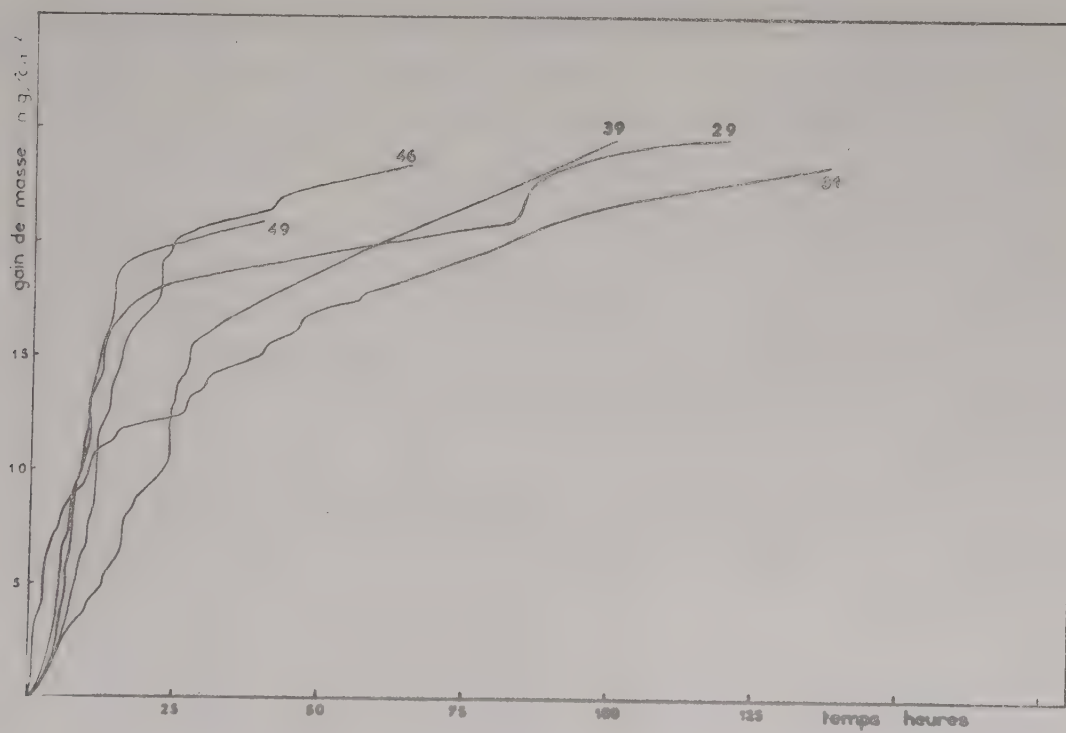


Figure 47. Réaction avec l'air à 585°C après traitement thermique.
Pourcentage de nitrure formé.

L'allure des isothermes de gain de masse est plus régulière (figures 48 et 49). Les accélérations de la réaction ne sont que rarement observées et elles n'entraînent que de très faibles variations de masse.

D'une manière générale, la réaction débute suivant un régime sensiblement parabolique puis se développe à vitesse constante ou légèrement décroissante. Nous remarquons cependant que la reproductibilité des valeurs des vitesses au cours des diverses périodes est assez médiocre.

L'aspect extérieur des échantillons est également plus uniforme. Ceux-ci sont toujours recouverts d'une couche continue blanchâtre (planche XIIc) assez friable et qui peut assez bien être comparée à la couche externe d'oxyde observée lors de la réaction avec l'oxygène pur.

Ce second ensemble de résultats rappelle les principales observations faites par PAIDASSI (23) pour l'étude de la réaction avec les gaz humides. Nous avons confirmé que, dans notre cas, ces résultats différents du premier groupe sont bien dus à la présence de traces résiduelles non contrôlées de vapeur d'eau. En effet, les expériences réalisées à 560 et 585°C en fixant la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air à 31, 4,5 et 0,7 Torr environ donnent les isothermes de gain de masse rassemblées sur les figures 50 et 51. Leur allure est bien analogue à celle de la deuxième série. L'aspect des échantillons est également le même.

Les examens radiocristallographiques montrent que les produits de la réaction sont également l'oxyde et le nitrure de magnésium.

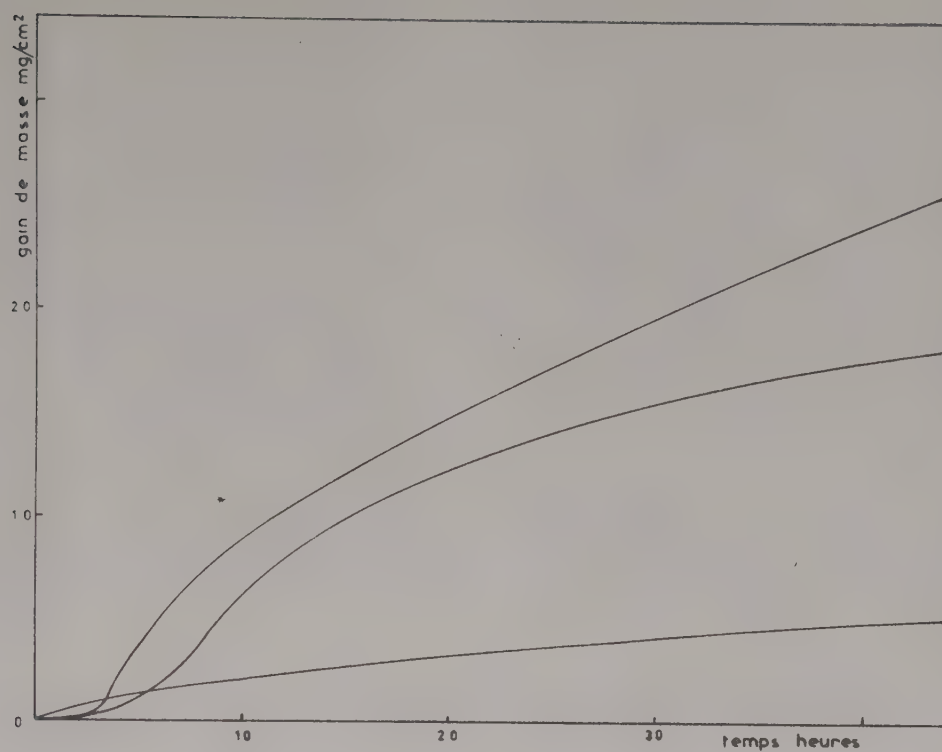


Figure 48. Réaction à 560°C avec de l'air contenant des traces accidentelles de vapeur d'eau.

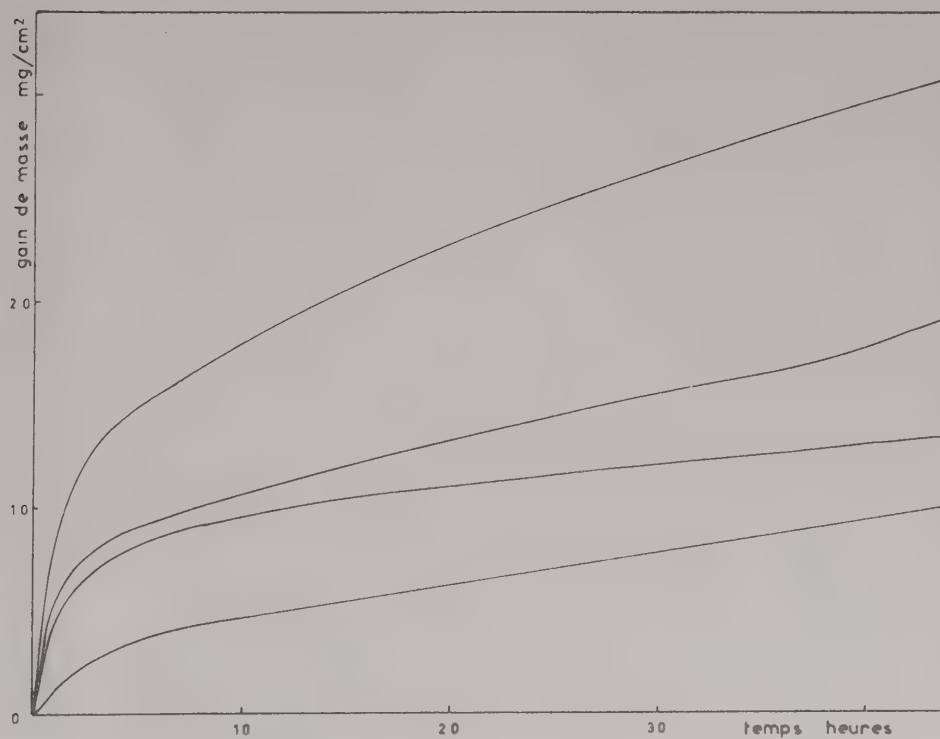


Figure 49. Réaction à 585°C avec de l'air contenant des traces accidentelles de vapeur d'eau.

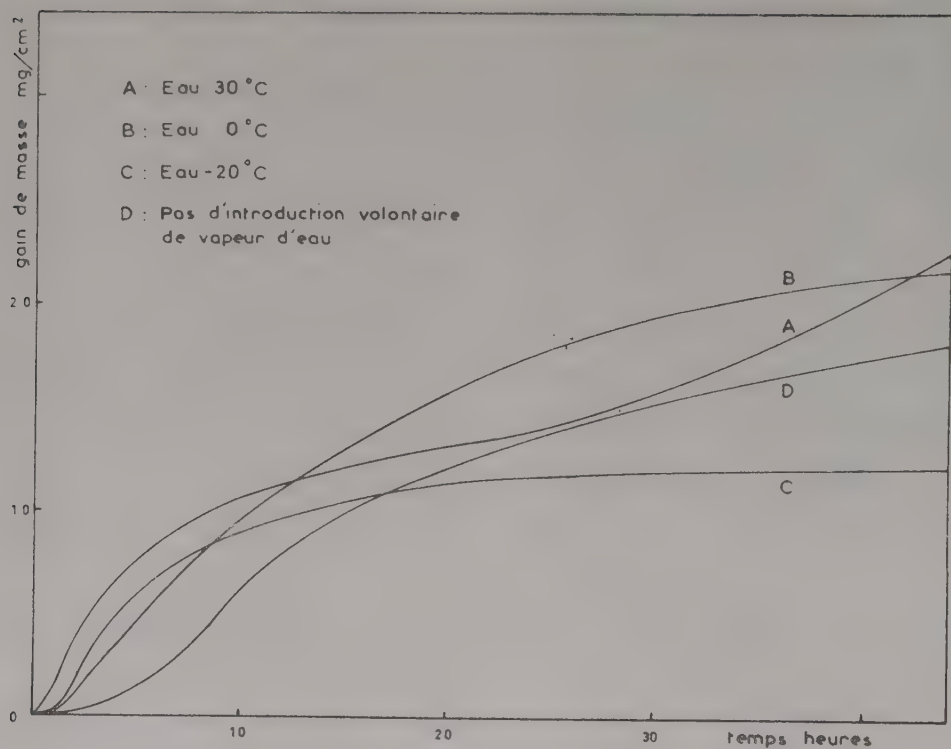


Figure 50. Réaction à 560°C avec de l'air humidifié.

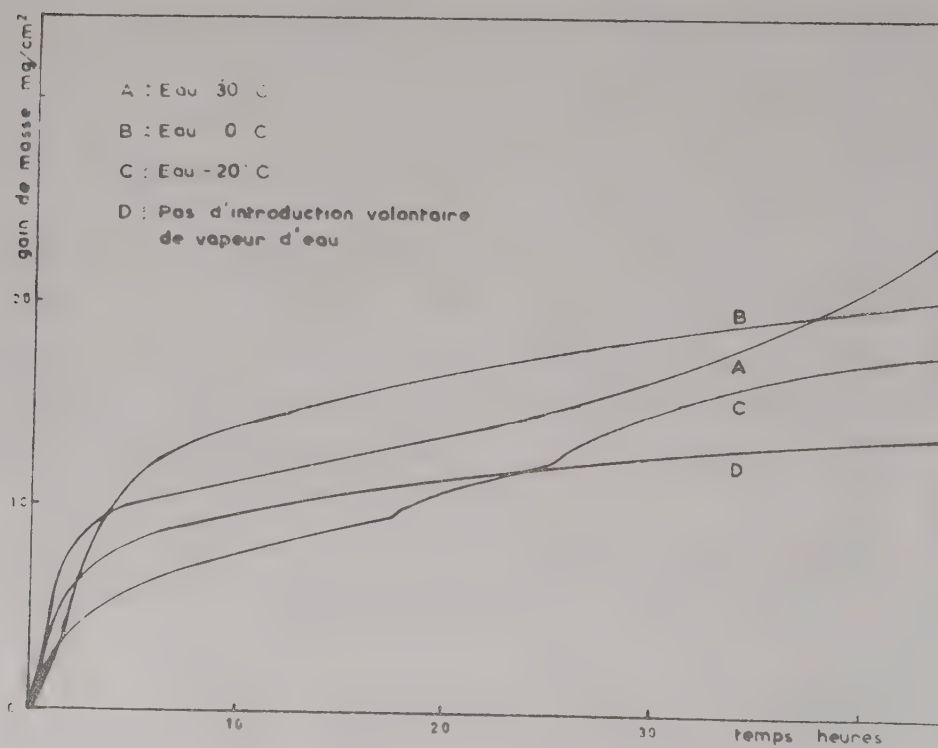


Figure 51. Réaction à 585°C avec de l'air humidifié.

La morphologie des couches est cependant nettement différente de celle rencontrée précédemment. L'examen des coupes métallographiques (planche XV) indique que les deux composés ne sont pas disposés en strates nettement distinctes mais qu'ils sont répartis au contraire de façon aléatoire dans la couche de produits. Toutefois, nous notons à l'interface métal-produits la présence d'une couche presque exclusivement constituée de nitrure.

Les résultats des dosages d'azote effectués sur les échantillons correspondant à cette deuxième série sont rassemblés dans le tableau XIX.

Tableau XIX

Conditions	Durée de l'essai h	Gain de masse mg	Quantité d'azote dosé mg	Proportion d'azote %	Proportion de nitrure %	Proportion de magnésium combi- né à l'azote %
58,5°C	Air	114	78	11	14	19
	2e série	160	90	27	30	38
		110	84	21	25	33
		40	51	9	18	24
	Air sec + 31 Torr H ₂ O	42	97	20	21	28
	Air sec + 4,5 Torr H ₂ O	38	90	13	14	19
	Air sec + 0,7 Torr H ₂ O	62	79	15	19	25
	Air	49	116	28	24	31
	2e série	100	174	38	22	29
	Air sec + 31 Torr H ₂ O	50	150	28	19	25
56,0°C	Air sec + 4,5 Torr H ₂ O	49	88	17	19	25
	Air sec + 0,7 Torr H ₂ O	39	57	14	25	33
						37

Nous remarquons que le pourcentage de nitrure dans les produits de réaction est plus faible que dans ceux correspondant à la série précédente.

Dans la gamme des pressions partielles d'eau étudiée, il semble que la teneur du gaz en eau ne joue aucun rôle sur la proportion relative des deux composés.

Sur la figure 52 nous avons représenté les isothermes de gain de masse obtenues à 585°C et reporté pour chacune d'elles le pourcentage de nitrure présent dans les échantillons correspondant. Nous voyons que la variation de cette valeur ne peut être en aucun cas reliée à l'avancement de la réaction ou à la teneur en eau du gaz utilisé. L'incertitude sur la proportion de nitrure présent provient plutôt de la mauvaise reproductibilité de la cinétique.

La mise en évidence de l'influence des traces d'eau dans l'air, sur la cinétique réactionnelle, nous a amené à envisager un autre mode de purification du gaz.

Dans ce cas, le gaz est conservé plusieurs semaines en autoclave en présence d'anhydride phosphorique sous une pression de 70 kgf/cm². En traitant ainsi de l'air contenant des traces résiduelles d'eau et conduisant à des résultats de la deuxième série, nous avons retrouvé les caractéristiques principales de la réaction du magnésium avec l'air sec (figure 53).

Ainsi, nous voyons que les résultats mentionnés au paragraphe 3.1 sont représentatifs et caractéristiques de l'action de l'air sec sur le magnésium.

Les essais effectués en introduisant volontairement des

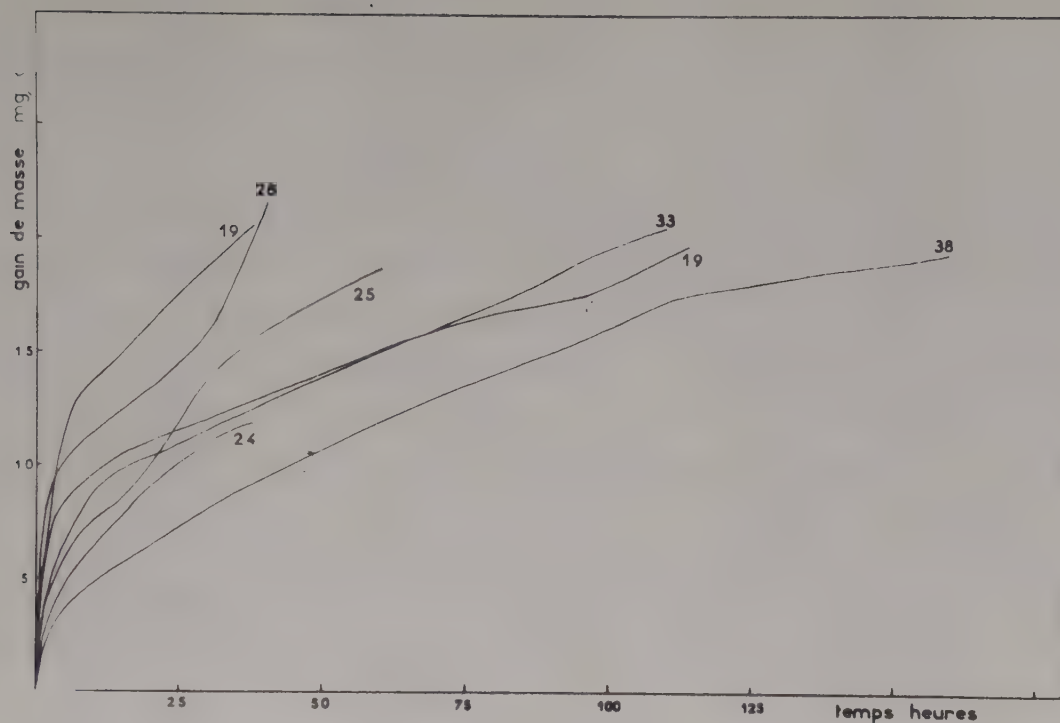


Figure 52. Réaction à 585°C avec de l'air humide. Pourcentage de nitrure formé.

traces d'eau dans le gaz permettent de situer vers quelques centaines de ppm le seuil d'impuretés au-dessous duquel se retrouve la réaction caractéristique du magnésium avec l'air sec.

3.3 - Mécanismes de la réaction air-magnésium

La réaction directe entre l'air sec et le magnésium débarrassé de son film de préoxydation se développe suivant deux périodes cinétiques distinctes. Nous allons préciser successivement les mécanismes réactionnels de chacune d'elles.

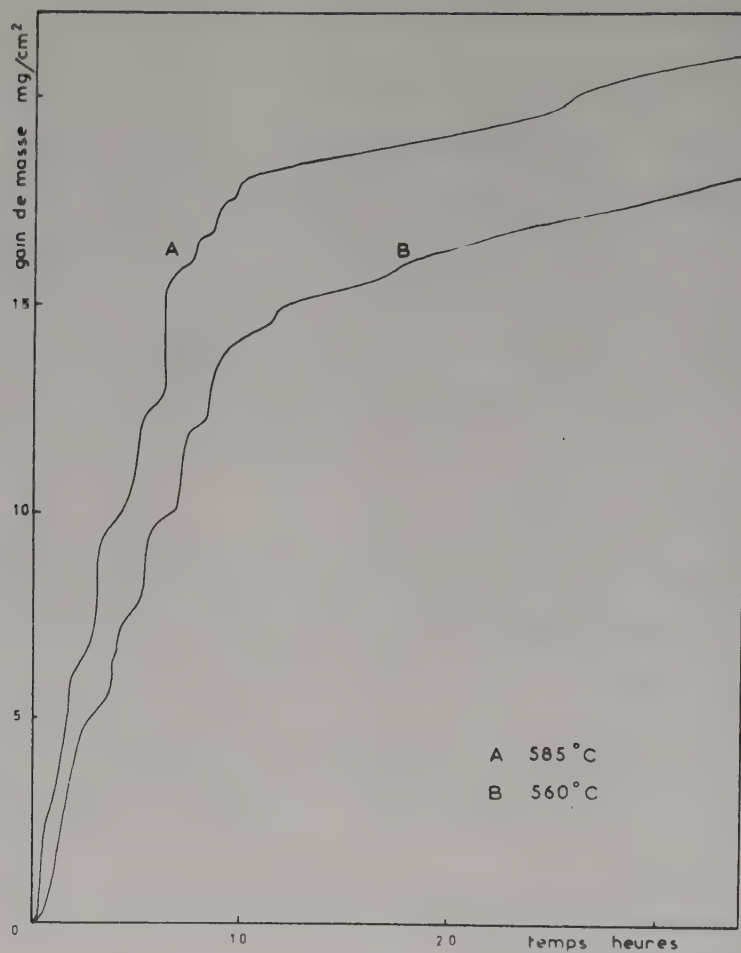


Figure 53. Réaction avec de l'air desséché sous pression en présence d'anhydride phosphorique.

3.3.1 - Première période

L'affinité du magnésium étant plus faible pour l'azote que pour l'oxygène, on pouvait s'attendre à ce qu'il réagisse préférentiellement avec ce dernier. Nous avons vu cependant qu'il se forme au cours de cette période des quantités équivalentes de nitrure et d'oxyde. De plus, la présence de nitrure à tout instant de la réaction à l'interface métal - produits indique que la nitruration l'emporte toujours sur l'oxydation. Ainsi, ce ne sont pas les seuls critères thermodynamiques qui fixent les rôles respectifs de l'oxydation et de la nitruration mais plutôt les caracté-

ristiques cinétiques de ces réactions.

Or, nous savons qu'à une température donnée, la vitesse de consommation du magnésium par nitruration est beaucoup plus grande que par oxydation. On pourrait donc supposer que le magnésium réagit uniquement avec l'azote et que l'oxyde présent provient de l'oxydation du nitrure ainsi formé. La vitesse de transformation du nitrure est cependant très faible. Aussi, la proportion d'oxyde existant est trop importante pour que ce composé provienne uniquement de la consommation du nitrure au fur et à mesure de sa formation. Il est donc vraisemblable que les deux constituants du mélange gazeux réagissent simultanément avec le métal pour donner naissance à de l'oxyde et du nitrure, avec oxydation, mais à faible vitesse de ce dernier.

Il se forme au début de la réaction du métal avec l'air deux couches superposées : une couche de nitrure à l'interface côté métal et une couche d'oxyde à l'interface externe côté gaz. Comme pour d'autres systèmes métal - gaz conduisant à deux couches superposées, comme par exemple l'oxydation du chrome par des mélanges oxygène - azote (52), il est vraisemblable que ces couches croissent par réactions simultanées aux deux interfaces métal - nitrure et nitrure - oxyde. Les couches d'oxydation sont à ce stade assez régulières et couvrantes pour être protectrices. La réaction interne de nitruration se produit alors par diffusion de l'azote aux joints de grains ou par les fissures, à travers la couche d'oxyde. Les deux réactions, régies par des processus diffusionnels, sont lentes et la réaction globale est ralentie au fur et à mesure de l'avancement.

Mais il est bien connu que les coefficients d'expansion du nitrure et de l'oxyde étant inférieurs à l'unité, il se développe de fortes tensions dans les couches qu'ils constituent lorsque

celles-ci présentent un caractère couvrant. Ces composés étant fragiles, la relaxation des contraintes ne peut s'effectuer, non par déformation, mais par fissuration brutale des couches, ainsi que cela est d'ailleurs couramment observé pour l'oxydation du magnésium (5).

Cette rupture de l'ensemble protecteur survient avant que toute la couche interne de nitrure soit transformé en oxyde ; elle permet à nouveau le contact direct entre le métal et le mélange gazeux. Il s'en suit une brusque accélération de la réaction et l'édification d'une nouvelle stratification nitrure - oxyde sur la zone de fissuration. Les couches ainsi reformées présentent les mêmes propriétés couvrantes que les couches initiales et entraînent un nouveau ralentissement de la réaction.

Cette rupture de la couche protectrice est aléatoire et ne se produit pas d'une manière régulière sur toute la surface, d'où le nombre et les épaisseurs variables des strates sur un même échantillon. La fissuration est intervenue à des endroits de l'échantillon et à des degrés d'avancement de la réaction différents. Il en résulte bien sûr la cinétique irrégulière et caractéristique que nous reportons ici.

L'étude de l'action de l'azote pur sur le magnésium a montré qu'à cause de la forte tension de vapeur du métal aux températures étudiées, une réaction en phase vapeur entre l'azote et le magnésium participe à la nitruration. Les conditions étant identiques pour l'oxydation par l'air, une réaction en phase vapeur est également possible. Nous avons pu attribuer à ce processus le relief externe tourmenté des échantillons.

Des examens au microscope à balayage des surfaces des couches d'oxydation, après décollement des excroissances, montrent

que celles-ci surmontent des cavités dans lesquelles la morphologie des produits de réaction est typique de la croissance d'un solide par réaction en phase vapeur (planche XVI). Les excroissances des couches d'oxydation se forment donc à l'aplomb de fissures certainement trop larges pour être comblées par réaction de surface car elles permettent une sublimation importante du métal. Il se développe alors un front de réaction en phase vapeur dans ces cavités et à leur aplomb.

GREGG (5), qui avait observé des grains d'oxyde en relief au cours de l'oxydation du magnésium, attribuait également leur croissance à une réaction en phase vapeur due à la sublimation du magnésium par les fissures de la couche d'oxyde.

3.3.2 - Deuxième période

Au cours de cette période, la réaction se ralentit considérablement et pratiquement aucune accélération n'est plus observée. Les couches d'oxydation sont donc définitivement couvrantes.

Ce passage d'une période de formation d'une couche poreuse ou fissurée à une période de croissance d'une couche compacte est semblable à celle observée au cours de la nitruration du calcium (32). STREIFF avait attribué cette transition au colmatage des pores de la couche de nitrure de calcium par une réaction en phase vapeur à l'intérieur de ceux-ci. Un mécanisme semblable est possible dans le cas présent. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, l'épaisseur de la couche d'oxydation augmente et les ruptures ne sont plus totales, ne permettant plus le contact direct du métal et du gaz. La sublimation du métal se développe alors dans les fissures. Les produits de la réaction du magnésium vapeur et du gaz, diffusant par les joints de grains ou les micro-

fissures à travers la partie externe non rompue de la couche colmatent ces fissures. Ceci entraîne une augmentation de la compacité de la couche qui devient couvrante d'une manière stable.

Nous avons remarqué que la proportion de nitrure dans la couche totale diminue au fur et à mesure de l'avancement au cours de cette période. De plus, la vitesse de gain de masse est du même ordre de grandeur que celle mesurée pour l'oxydation du nitrure. Ainsi, nous pouvons conclure que l'avancement de la réaction correspond uniquement à l'oxydation progressive des strates de nitrure dans la couche compacte. L'oxygène diffuse à travers celle-ci par des joints de grains ou microfissures, comme nous l'avons déjà supposé.

4 - CONCLUSION

Après une détermination rigoureuse des conditions expérimentales, en particulier l'absence de traces résiduelles de vapeur d'eau dans le gaz oxydant, nous avons pu étudier la réaction du magnésium avec l'air et les mélanges oxygène - azote.

Nous avons montré qu'il se forme au cours de cette réaction, du nitrure et de l'oxyde en couches superposées à partir de l'interface métallique. Ces couches sont partiellement couvrantes mais fragiles et soumises à fissuration. Ces ruptures entraînent des accélérations brusques et aléatoires de la réaction. Il en résulte une stratification importante mais non uniforme, ni en nombre de strates ni en épaisseur, des couches d'oxydation.

L'étude morphologique de certaines excroissances a montré qu'à la réaction de surface se superpose une réaction en phase vapeur due à la sublimation du magnésium dans les fissures. La superposition de cette réaction entraîne d'ailleurs le colmatage progressif de celles-ci et la réaction se termine par une période très ralentie. La couche d'oxydation est alors très compacte et l'avancement de la réaction n'est plus dû qu'à l'oxydation lente des couches de nitrure.

CONCLUSION

Cette étude consacrée aux réactions du magnésium avec l'azote et l'air a mis en évidence l'importance du choix des conditions expérimentales. En effet, les cinétiques réactionnelles sont fortement modifiées suivant le mode de préparation de surface du métal et la pureté du gaz utilisé. Nous avons montré que le déroulement de la réaction entre l'azote ou l'air et le magnésium n'est pas perturbé si ce dernier est débarrassé de son film de préoxydation par un traitement de recuit sous vide avec évaporation de métal et si le gaz utilisé est de très grande pureté.

Ces conditions opératoires étant fixées, il nous a été possible de préciser les mécanismes de ces deux réactions.

Pour la nitruration, nous avons montré l'existence de deux régimes cinétiques distincts suivant la température. La différence fondamentale provient du fait que la nitruration procède partiellement d'une réaction en phase vapeur aux températures supérieures à 510°C, due à la forte tension de vapeur du magnésium à ces températures.

Pour les températures comprises entre 385 et 485°C, la sublimation du magnésium est négligeable et la nitruration procède d'une réaction interfaciale métal - gaz dont le paramètre

directeur de la vitesse est l'adsorption de l'azote à la surface du métal. L'énergie d'activation calculée est de 18 kcal/mole.

Entre 535 et 635°C, la pression de vapeur du magnésium devient suffisante pour entraîner une évaporation du métal. La réaction débute alors par une période de perte de masse due à un flux de magnésium s'échappant des fissures du film de préoxydation rompu par le traitement thermique préalable. Le contre-flux d'azote crée un front réactionnel hors de l'échantillon mais cet état d'équilibre est détruit lorsque la quantité de nitrure formé est suffisante pour colmater une fissure et empêcher la perte de métal. Ce mécanisme se développe de fissure en fissure jusqu'à ce que la réaction prenne place sur toute la surface de l'échantillon. La nitruration suit alors un régime linéaire relevant de deux réactions simultanées : la réaction interfaciale et une réaction en phase vapeur dans la porosité de la couche de nitrure. L'énergie d'activation s'élève alors à 23 Kcal/mole.

L'étude morphologique par microscopie à balayage des échantillons nitrurés confirme les mécanismes proposés.

Pour la réaction du magnésium avec l'air, nous avons montré qu'initialement le métal réagit simultanément avec l'azote et l'oxygène. Il se forme alors une couche de nitrure côté métal et une couche d'oxyde côté gaz. Cet ensemble de produits devient temporairement protecteur, ce qui amène un ralentissement important de la prise de masse. Une brusque fissuration entraîne une reprise rapide de la nitruration et de l'oxydation simultanées du métal, donnant naissance à deux nouvelles couches de composés. La succession irrégulière de plusieurs étapes accélérées et ralenties conduit à l'édification d'une couche totale nettement stratifiée.

Les fissures créées lorsque les couches d'oxydation sont plus épaisses sont progressivement colmatées par les produits formés par réaction en phase vapeur. L'ensemble de la couche acquiert alors un pouvoir protecteur définitif. Les gaz ne peuvent plus atteindre le métal. La réaction se résume à l'oxydation des strates de nitrure initialement formées et elle se développe régulièrement à vitesse faible.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. HAUFFE
Oxydation von Metallen und Metallegierungen - Springer - Berlin - (1956), p. 4.
- U.R. EVANS
Corrosion and Oxidation of Metals - Arnold - Londres - (1960) p. 819.
- J. BENARD
L'oxydation des métaux - Gauthier-Villars - Paris - (1961) tome 1
p. 115-187.
- (2) R. STREIFF
Thèse - NANCY - (1967).
- (3) J.W. Mac BAIN et A.M. BAKR
J. Amer. Chem. Soc., 48 (1926) 693.
- (4) P. BELIN
Comptes Rendus, 255 (1962) 3164.
- (5) S.J. GREGG et W.B. JEPSON
J. Inst. Metals, 87 (1958-59) 187.
- (6) R.S. MIKHAEL et V.K. GOUDA
J. Appl. Chem., 10 (1960) 384.
- (7) P. BELIN
Comptes Rendus, 258 (1964) 4715.
- (8) G. AMSEL, D. DAVID, G. BERANGER et P. BOISOT
Rev. Phys. Appl., 3 (1968) 373.

- (9) N.B. PILLING et R.F. BEDWORTH
J. Inst. Metals, 29 (1923) 529.
- (10) E.A. GULBRANSEN
Trans. Electrochem. Soc., 87 (1946) 589.
- (11) H. TEREM
Comptes Rendus, 226 (1948) 905.
- (12) T.E. LEONTIS et F.N. RHINES
Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 166 (1946) 265.
- (13) I.G. MURGULESCU et D. CISMARU
Rev. Chim. Acad. Rep. Pop. Roum., 3 (1958) 173.
- (14) C. MATIGNON et C. LASSIEUR
Bull. Soc. Chim., 11 (1912) 262.
- (15) H. TEREM
Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, 16 A (1951) 81.
- (16) P. STHAPITANONDA et J.L. MARGRAVE
J. Phys. Chem., 60 (1956) 1628.
- (17) I.G. MURGULESCU et D. CISMARU
Rev. Chim. Acad. Rep. Pop. Roum., 5 (1960) 251.
- (18) P. BELIN
Comptes Rendus, 254 (1962) 3538.
- (19) R.I. BICKLEY et S.J. GREGG
J. Chem. Soc., 12 (1966) 1849.
- (20) P. BELIN
Comptes Rendus Cong. Nat. Soc. Sav., 87 (1962) 417.
- (21) C. WAGNER, W.W. WEBB et J.I. NORTON
J. Electrochem. Soc., 103 (1956) 107.
- (22) E.N. HAYCOCK
J. Electrochem. Soc., 106 (1959) 771.
- (23) R. DARRAS, J. PAIDASSI et F. LEROY
Comptes Rendus, 255 (1962) 903.
- (24) H. SACK
Z. Elektrochem., 63 (1959) 806.
- (25) L.E. SAMUELS
J. Inst. Metals, 85 (1956-57) 51.

- (26) L.E. SAMUELS
J. Inst. Metals, 87 (1958-59) 177.
- (27) W.H.J. VERNON, F. WORMWELL, T.J. NURSE
J. Iron Steel Inst., 150 (1944) 81.
- (28) H. WILMAN
J. Chim. Phys., 53 (1956) 607.
- (29) I. KERR et H. WILMAN
J. Inst. Metals, 84 (1955-56) 379.
- (30) Z. OGLOREČ
Croat. Chem. Acta, 35 (1963) 117.
- (31) E.T. TURKDOĞAN
J. Phys. Chem., 67 (1963) 1647.
- (32) R. STREIFF
Rev. Chim. Min., 4 (1967) 707.
- (33) J.C. GREENBANK et B.B. ARGENT
Trans. Faraday Soc., GB, 61 (1965) 655.
- (34) H.J. SVEC et D.S. GIBBS
J. Electrochem. Soc., 104 (1957) 434.
- (35) H.N. TEREM
Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, 13 (1948) 147.
- (36) P. BELIN et J. FERRAN
Comptes Rendus, 251 (1960) 2180.
- (37) Y. SUZUKI
Bull. Inst. Phys. Chem. Rev. (Japon) 15 (1936) 147.
- (38) A. MAKOLKIN, I.I. VERNILUB, Yu.N. ZHVANKO, V.T. KARPOV,
G.S. RAZUMOVSKAYER, A.A. VOL'KHOVSKAYA
Zhur. Priklad. Khim., 33 (1960) 824.
- (39) W.M. FASSEL, L.B. GULBRANSEN, J.R. LEWIS et J.H. HAMILTON
J. Metals, (1951) 522.
- (40) A.P. BELYAEV
Zhur. Priklad. Khim., 30 (1957) 1397.
- (41) R. CAILLAT et R. DARRAS
A.- Conf.- 15 P, 1146, mai 1958.
- (42) R. DARRAS, P. BAQUE et D. LECLERQ
Comptes Rendus, 249 (1959) 1647.

- (43) L. BOUSSION, L. CRALL et R. CAILLAT
Rev. Met., 54 (1957) 185.
- (44) V.F. ZALENSKII, J.A. PETEL'GUZOV et L.D. KOLOMIETS
Zhur. Priklad. Khim., 40 (1967) 1013.
- (45) O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS
La Thermochimie en Métallurgie - Gauthier Villars - Paris (1964)
- (46) W.EIDMANN et L. MOSER
Ber., 34 (1901) 390.
- (47) D.W. PASKLEY
Advances in Physics (1956) 173.
- (48) N.K. SHISHAKOV
Zhur. Fiz. Khim., 266 (1952) 357.
- (49) F. PETRU, V. BROZEK et B. HAZEK
Chem. Commun., 31 (1966) 921.
- (50) G. AMZEL, D. DAVID, G. BERANGER, P. DE GELAS et P. LACOMBE
J. Nucl. Mat., 29 (1969) 144.
- (51) R. FAIVRE
Thèse - Paris (1943).
- (52) F.S. PETIT, J.A. GOEBEL et G.W. GOWARD
Corrosion Science, 9 (1969) 903.

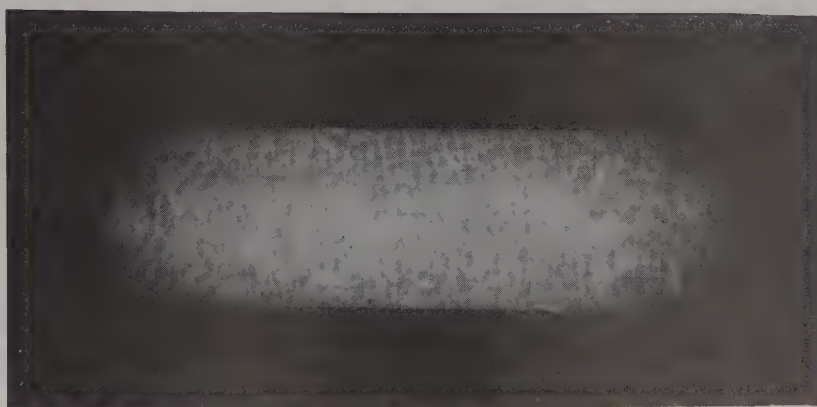
PLANCHES



a



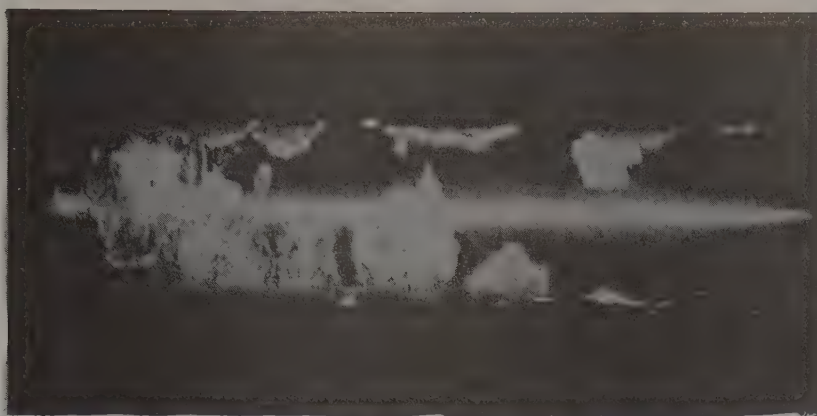
b



c

Planche I. Echantillons après réaction avec l'azote commercial. x5

- a. Régime dynamique : 66h à 510°C. Prise de masse : 6,5 mg/cm²
- b. Régime dynamique : 48h à 510°C. Prise de masse : 4,2 mg/cm²
- La couche noire est visible sous l'oxyde blanc
- c. Régime statique : 90h à 535°C. Prise de masse : 200 µg/cm²



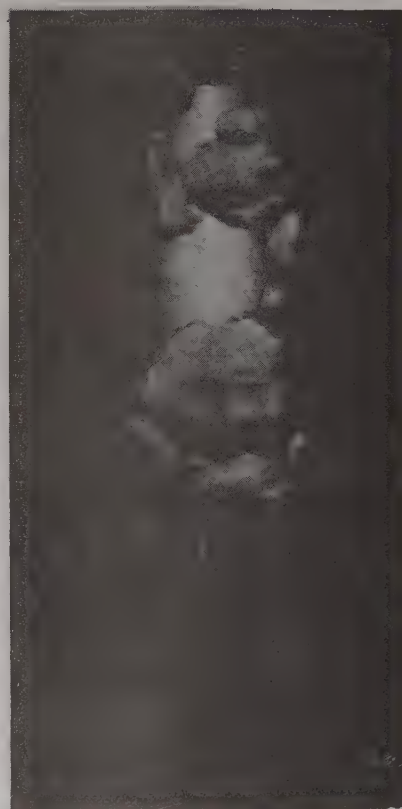
a



b



c



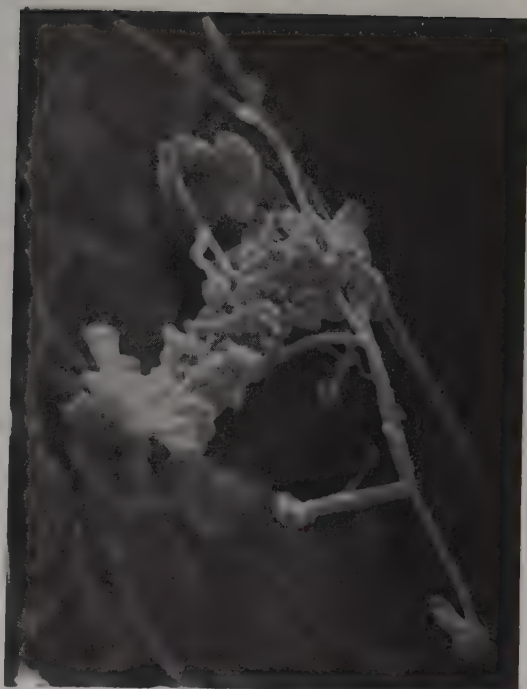
d

Planche II. Echantillons après réaction avec l'azote chimique. ✕ 5

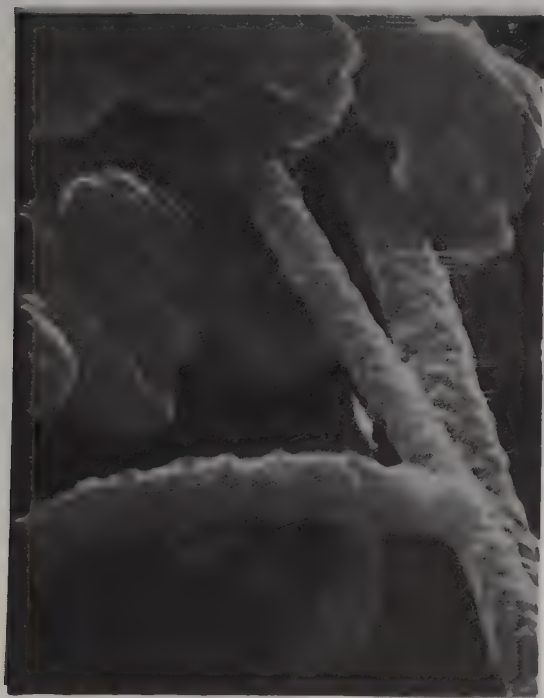
- a. Nitruré 68h à 510°C : prise de masse 56 mg
- b. Nitruré 115h à 485°C : prise de masse 13 mg. Après hydrolyse
- c. Nitruré 70h à 510°C : prise de masse 60 mg. Après hydrolyse
- d. Nitruré 24h à 535°C : prise de masse 92 mg. Après hydrolyse



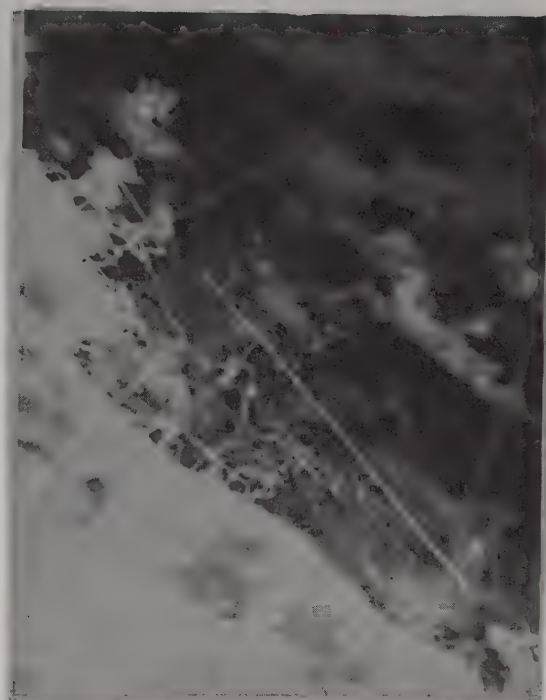
a



b



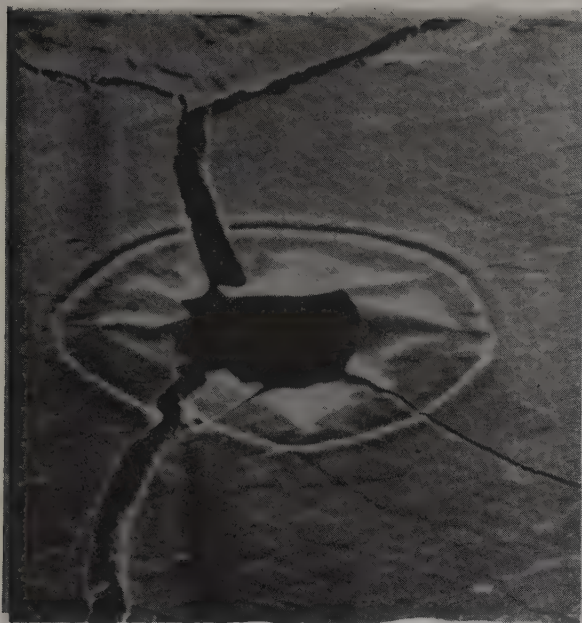
c



d

*Planche III. Echantillon nitruré à 610°C. Vue de la surface.
Microscope à balayage*

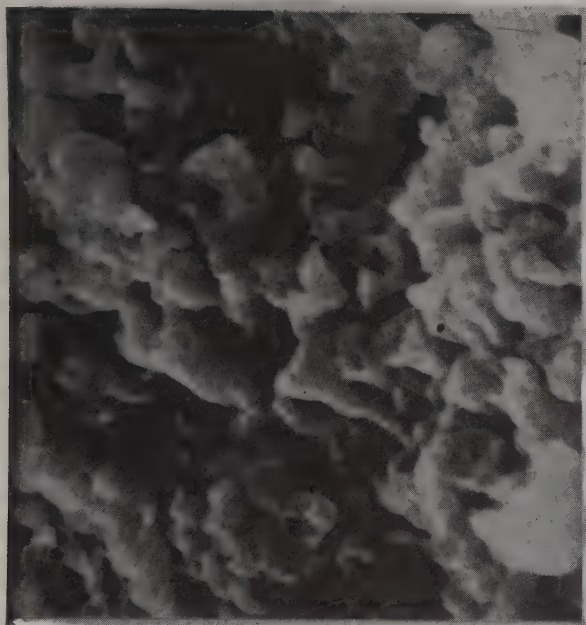
- | | |
|--------------------|--------|
| a. Vue d'ensemble. | x100 |
| b. Centre du trou. | x2000 |
| c. Détail de b. | x11000 |
| d. Bord du trou. | x2000 |



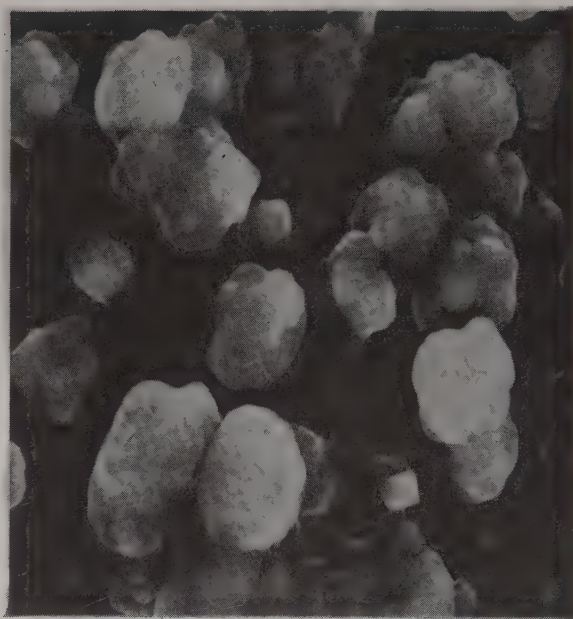
a



b



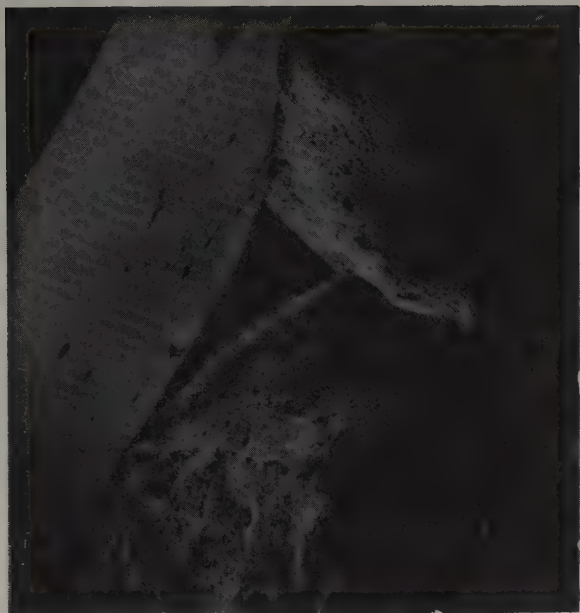
c



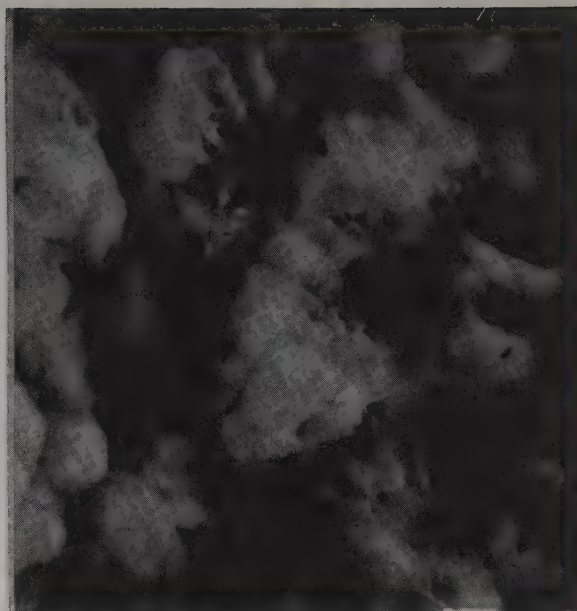
d

*Planche IV. Echantillon nitruré à 460°C. Vue de la surface.
Microscope à balayage*

- a. Vue d'ensemble. x100*
- b. Intérieur du trou au centre. x3000*
- c. Intérieur d'une fissure au bord du trou. x3000*
- d. Aspect général de la surface. x3000*



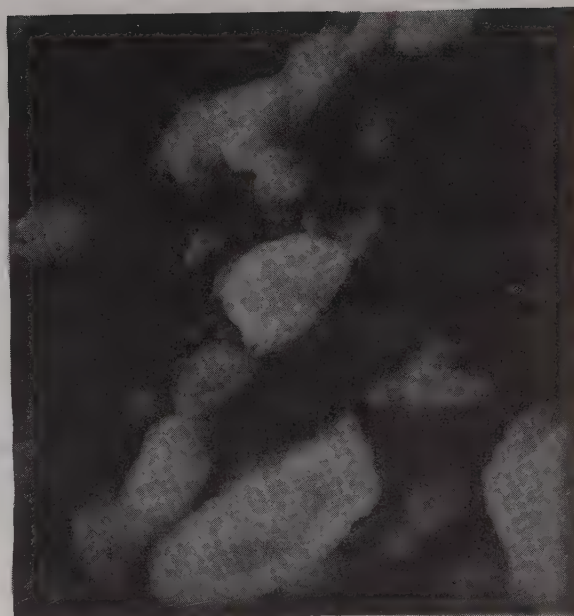
a



b



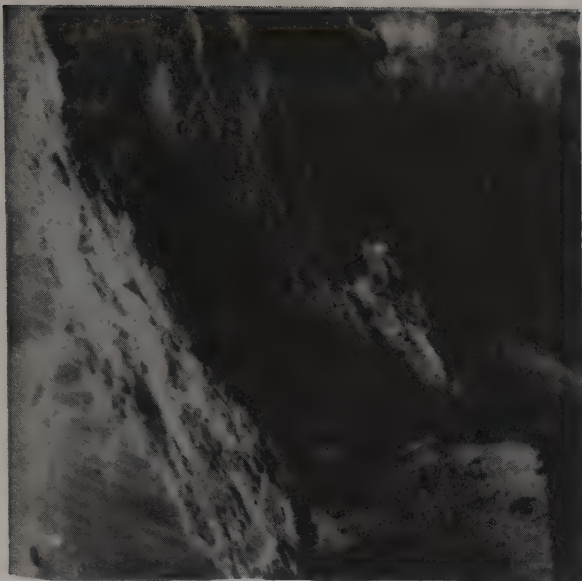
c



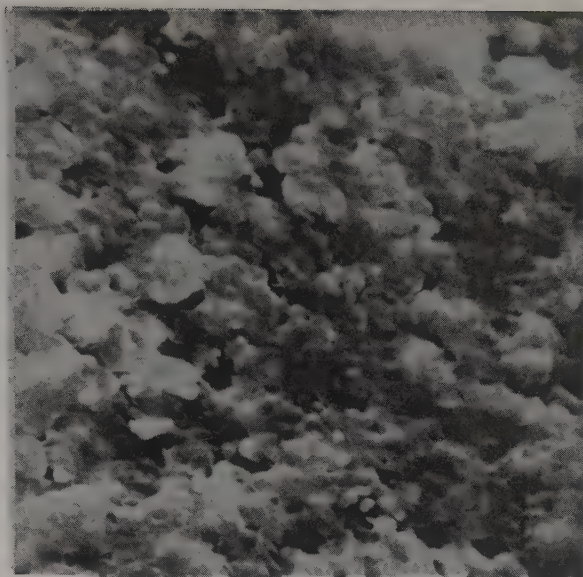
d

*Planche V. Echantillon nitruré à 460°C . Après fracture.
Microscope à balayage.*

- | | |
|---------------------------|--------------|
| <i>a. Vue d'ensemble.</i> | <i>x20</i> |
| <i>b. Détail zone A.</i> | <i>x3200</i> |
| <i>c. Détail zone B.</i> | <i>x3200</i> |
| <i>d. Détail zone C.</i> | <i>x3200</i> |



a



b



c



d

*Planche VI. Echantillon nitruré à 610°C. Après fracture.
Microscope à balayage*

- | | |
|---------------------------|--------------|
| <i>a. Vue d'ensemble.</i> | <i>x30</i> |
| <i>b. Détail zone A.</i> | <i>x3500</i> |
| <i>c. Détail zone B.</i> | <i>x3500</i> |
| <i>d. Détail zone C.</i> | <i>x3500</i> |



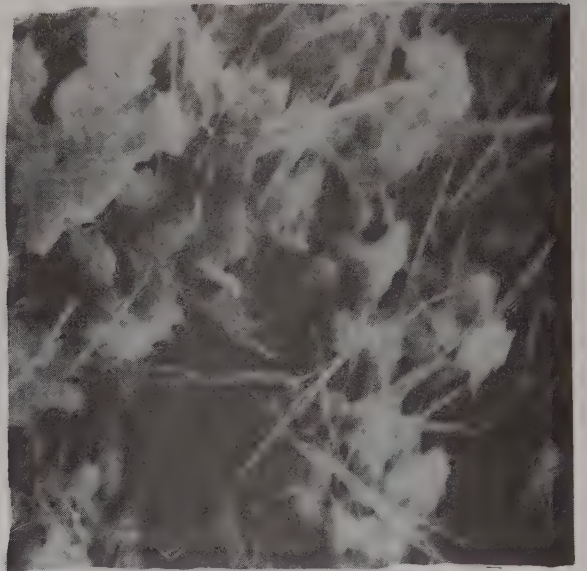
a



b



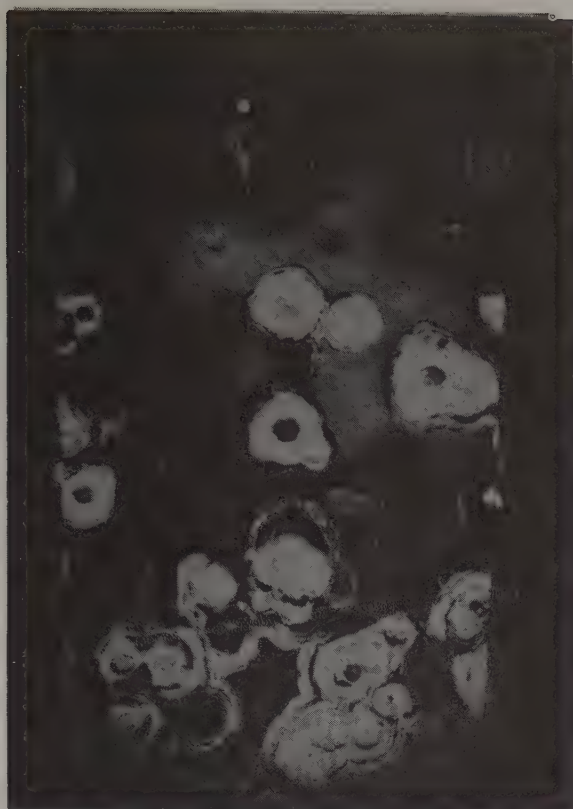
c



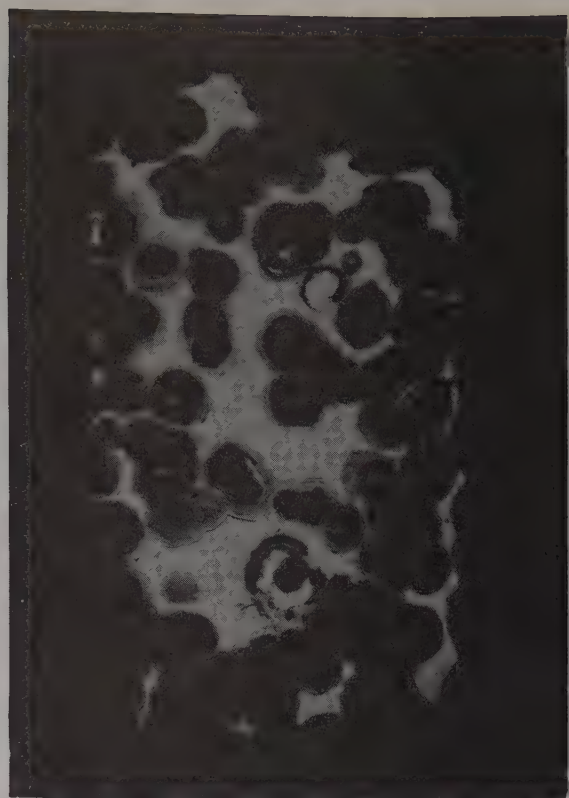
d

*Planche VII. Echantillon nitruré à 585°C. Après fracture.
Microscope à balayage.*

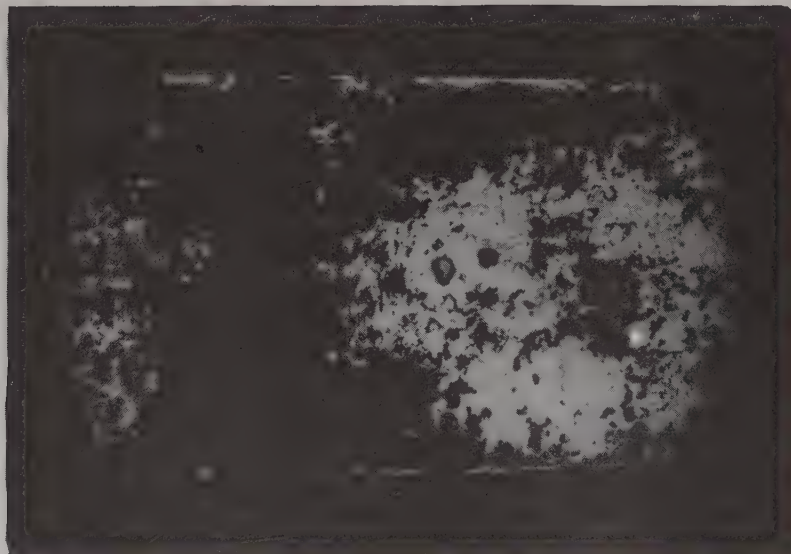
- a. Zone oblique. x4000*
- b. Zone oblique. x4000*
- c. Zone parallèle à la surface à proximité de celle-ci. x4000*
- d. Zone oblique. x4000*



a



b



c

Planche VIII. Echantillons oxydés par l'air après traitement thermique. $\times 5$

a. 94h à 585°C. Prise de masse 30 mg/cm²

b. 39h à 560°C. Prise de masse 18 mg/cm²

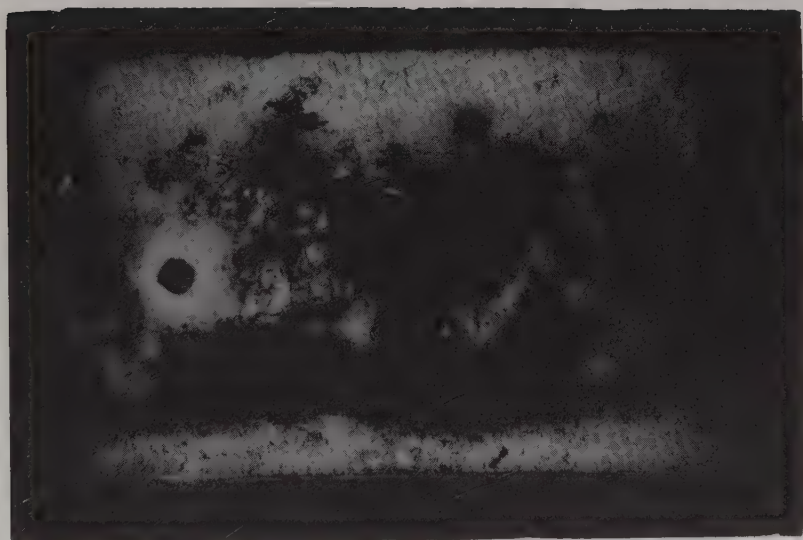
c. 64h à 585°C. Prise de masse 23 mg/cm²



a



b



c

Planche IX. Echantillons oxydés par l'air après polissage mécanique. x5

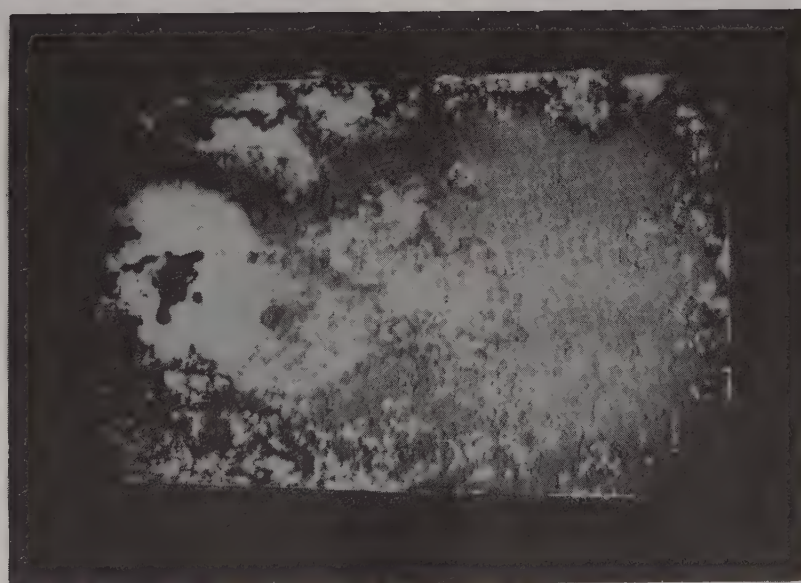
- a. 60h à 585°C. Prise de masse : 21 mg/cm²*
- b. 41h à 560°C. Prise de masse : 14 mg/cm²*
- c. 112h à 535°C. Prise de masse : 25 mg/cm²*



a



b



c

Planche X. Echantillons oxydés par les mélanges O_2-N_2 après traitement thermique. x5

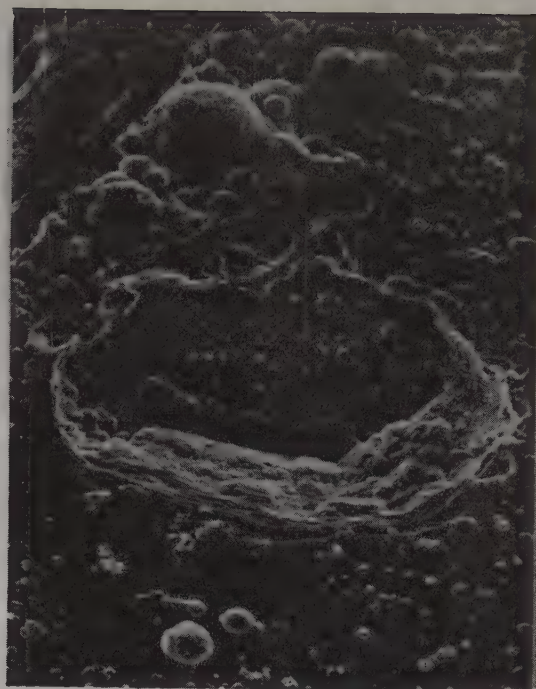
a. 10 % O_2 - 90 % N_2 . 45h à 535°C. Prise de masse: 10 mg/cm²

b. 10 % O_2 - 90 % N_2 . 45h à 585°C. Prise de masse: 21 mg/cm²

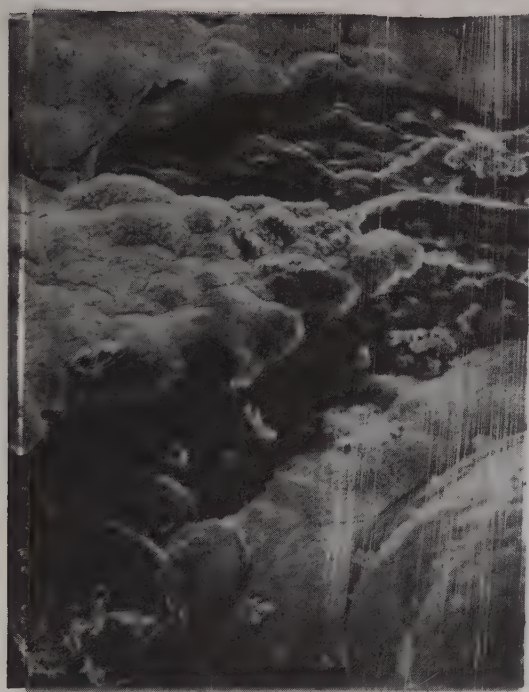
c. 50 % O_2 - 50 % N_2 . 120h à 585°C. Prise de masse: 25 mg/cm²



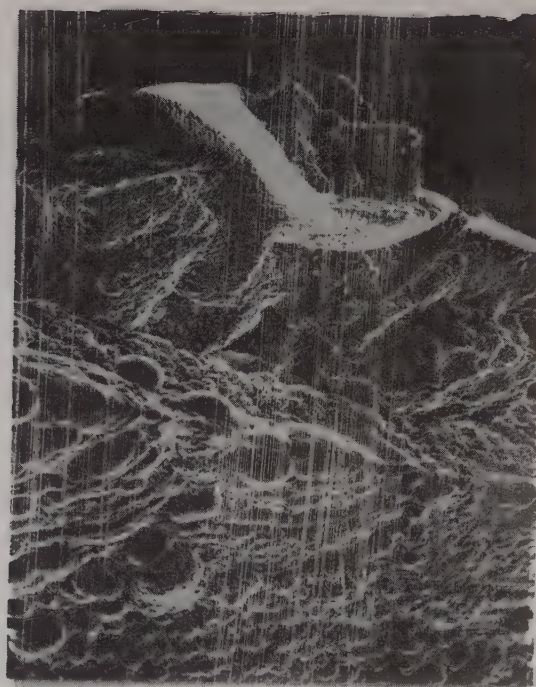
a



b



c



d

Planche XI. Echantillons oxydés par l'air après traitement thermique.
Microscope à balayage.

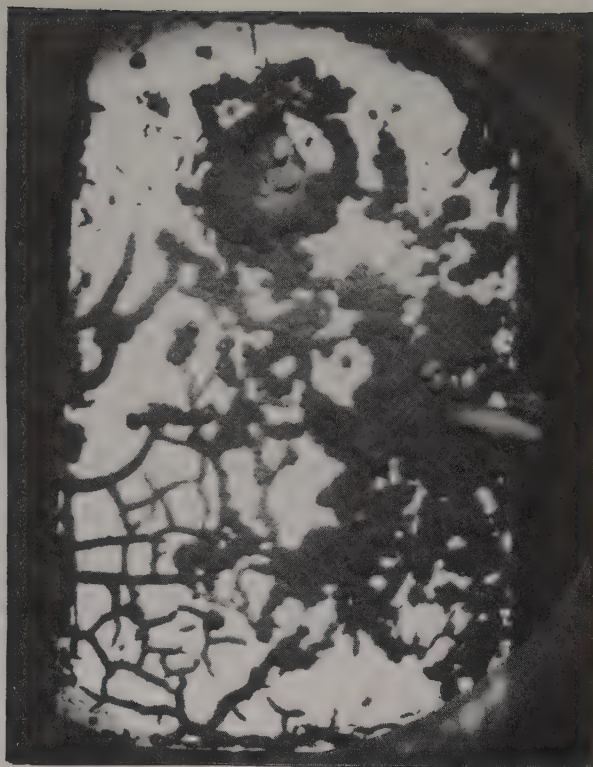
a. 108h à 560°C. Prise de masse : 24 mg/cm² x100

b et c. 44h à 560°C. Prise de masse : 22,5 mg/cm² x200

d. 64h à 585°C. Prise de masse : 21 mg/cm² x50



a



b



c

Planche XII. Echantillons oxydés par l'air après traitement thermique. x5

a. 122h à 585°C. Prise de masse : 32 mg/cm²

b. Autre face de l'échantillon a

c. 60h à 560°C. Prise de masse : 26 mg/cm². Air humide



a



b



c

Planche XII. Echantillons oxydés par l'air après traitement thermique. $\times 5$

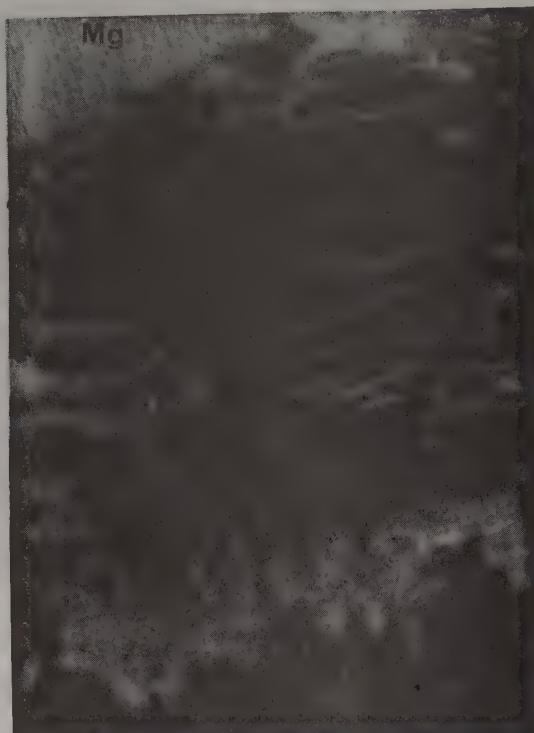
a. 122h à 585°C . Prise de masse : 32 mg/cm^2

b. Autre face de l'échantillon a

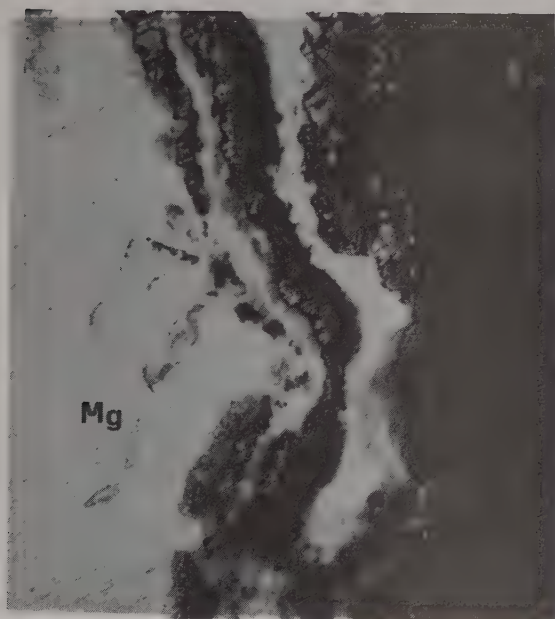
c. 60h à 560°C . Prise de masse : 26 mg/cm^2 . Air humide



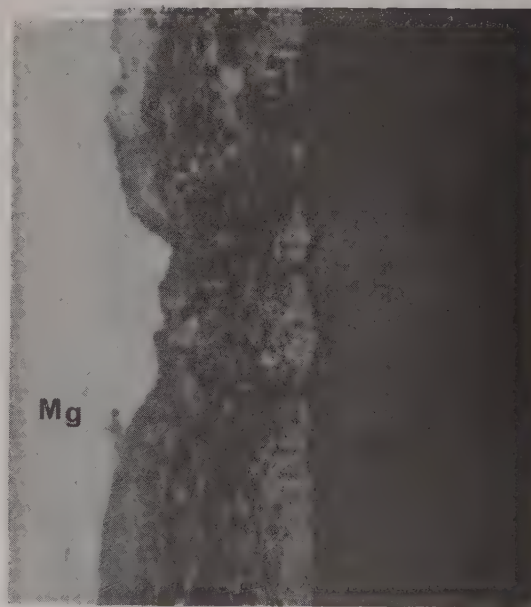
a



b



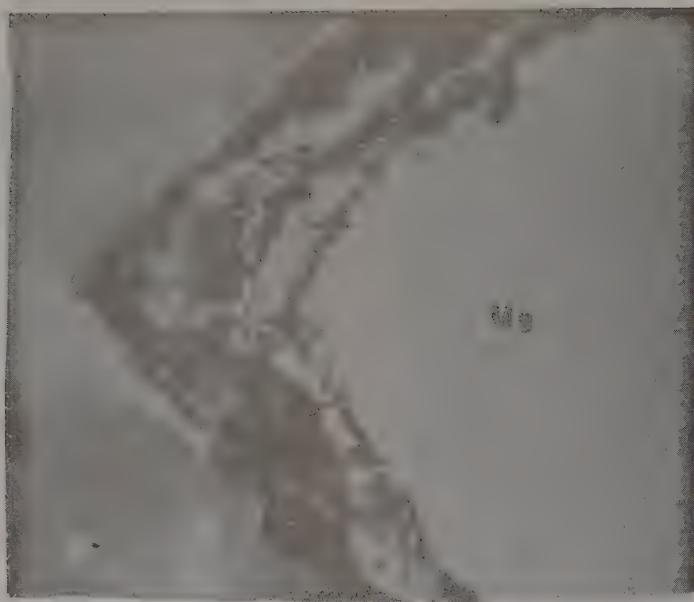
c



d

Planche XIII. Echantillons oxydés par l'air après traitement thermique.

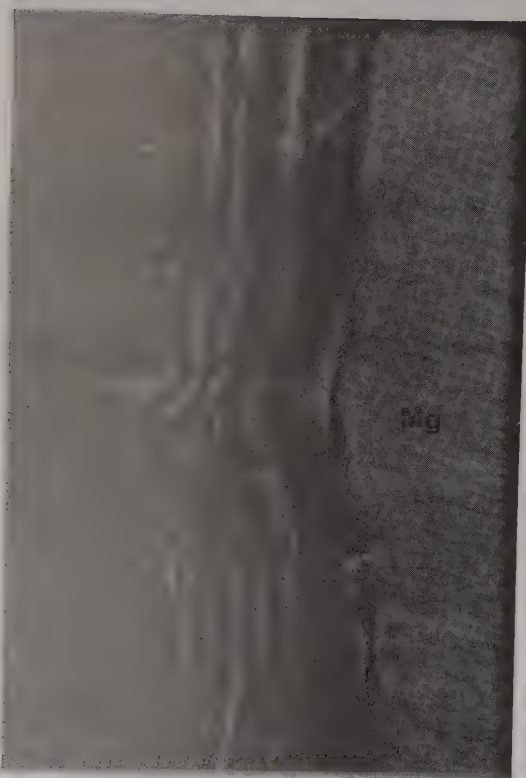
- a. 68h à 560°C. Prise de masse : 19 mg/cm². Lumière normale x80
 b. 68h à 560°C. Prise de masse : 19 mg/cm². Lumière polarisée x80
 c. 44h à 585°C. Prise de masse : 22 mg/cm². Lumière normale x40
 d. 44h à 585°C. Prise de masse : 22 mg/cm². Lumière polarisée x40



a



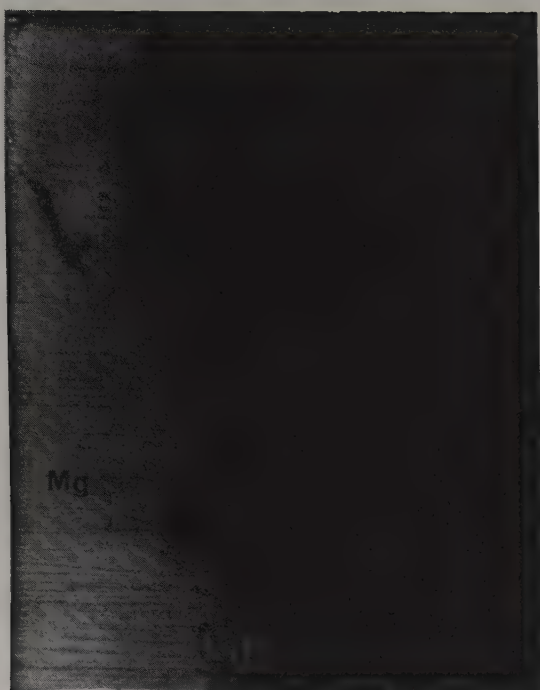
b



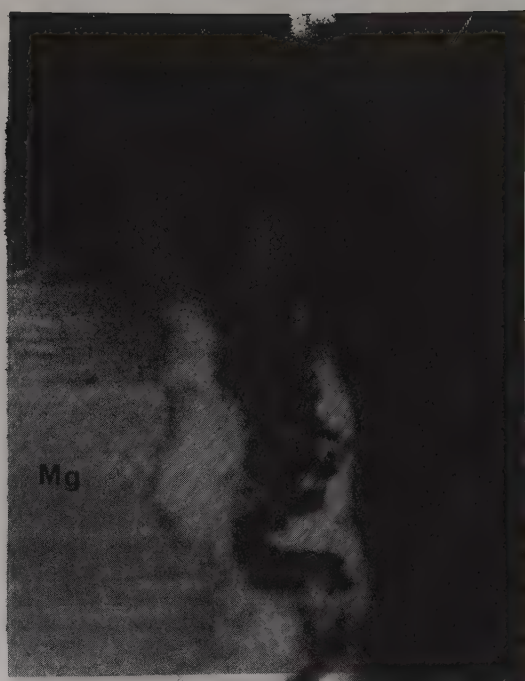
c

Planche XIV. Echantillons oxydés par des mélanges oxygène-azote

- a. 50 % O_2 - 50 % N_2 44h à 585°C. Prise de masse : 25 mg/cm²
lumière normale. x30
- b. 10 % O_2 - 90 % N_2 48h à 560°C. Prise de masse : 19 mg/cm²
lumière polarisée. x40
- c. 10 % O_2 - 90 % N_2 48h à 560°C. Prise de masse : 19 mg/cm²
lumière polarisée. x40



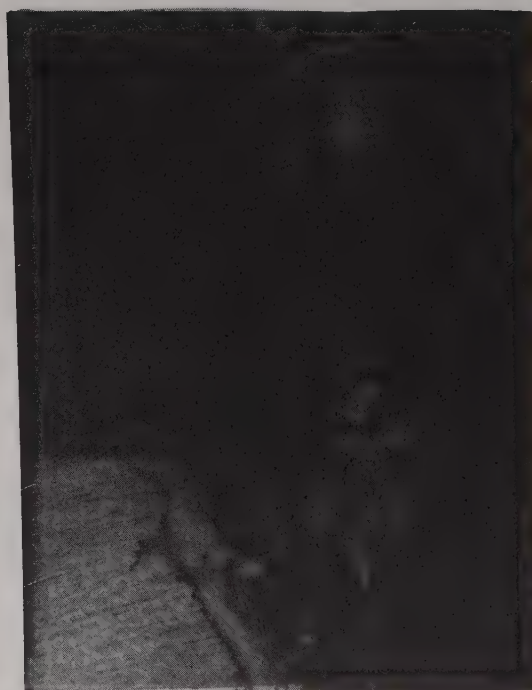
a



b



c



d

Planche XV. Echantillons oxydés par des mélanges oxygène - azote humide. x40

a. 10 % O_2 - 90 % N_2 . 42h à 585°C. Prise de masse : 17 mg/cm²
Lumière normale

b. Même zone que a. Lumière polarisée

c. Air. 88h à 585°C. Prise de masse : 26 mg/cm². Lumière normale

d. Même zone que c. Lumière polarisée.



a



b



c



d

Planche XVI. Echantillons oxydés par des mélanges azote-oxygène.
Vue des cavités mises à jour par arrachement des
excroissances. Microscope à balayage.

- | | |
|--|-------|
| a. Air. 42h à 560°C. Prise de masse : 18 mg/cm ² | x100 |
| b. Air. Détail du trou de la photo a. | x300 |
| c. 10 % O ₂ - 90 % N ₂ . 66h à 585°C. Prise de masse : 22 mg/cm ² | x100 |
| d. Air. 62h à 585°C. Prise de masse : 17 mg/cm ² | x1700 |

NOM DE L'ETUDIANT : DUPRE Bernard

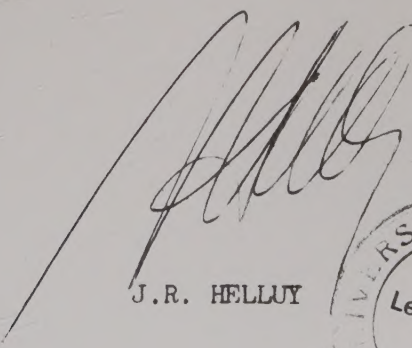
Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 19 Mars 1973

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY


J.R. HELLUY



